

Evolution der strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften von $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ als Funktion der Natriumkonzentration

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Universität Augsburg

Vorgelegt von
Günter Obermeier

Juni 2003

Erstgutachter: Prof. Dr. S. Horn
Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Loidl

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Strukturelle Evolution von V_2O_5 zu $Na_xV_2O_5$	7
2.1.1	α - $Na_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 0.02$)	9
2.1.2	β - $Na_xV_2O_5$	12
2.1.3	α' - $Na_xV_2O_5$	20
2.1.4	η - $Na_xV_2O_5$	30
2.1.5	κ - $Na_xV_2O_5$ und $Na_2V_3O_7$	32
2.2	Probenpräparation und Charakterisierung	35
2.2.1	Experimentelles	37
2.2.2	Darstellung von Polykristallen	47
2.2.3	Züchtung von Einkristallen	48
3	Präparation und Untersuchung der einzelnen Verbindungen	51
3.1	β - $Na_{1/3}V_2O_5$	51
3.1.1	Einkristallzucht	51
3.1.2	Charakterisierung	56
3.1.3	Druckabhängigkeit der Phasenübergänge	76
3.1.4	Diskussion der Ergebnisse	79
3.2	α' - NaV_2O_5	88
3.2.1	Einkristallzucht	88
3.2.2	Charakterisierung	91
3.2.3	Diskussion der Ergebnisse	104
3.3	η - $Na_{1.29}V_2O_5$	106
3.3.1	Einkristallzucht	106
3.3.2	Charakterisierung	109
3.3.3	Diskussion der Ergebnisse	114
3.4	κ - $Na_xV_2O_5$ und $Na_2V_3O_7$	115
3.4.1	Einkristallzucht	115
3.4.2	Charakterisierung	118
3.4.3	Diskussion der Ergebnisse	122
4	Diskussion	125
5	Zusammenfassung	131

1 Einleitung

Beinahe alle Elemente des Periodensystems (ausgenommen die Edelgase) bilden binäre Oxide mit einer immensen Bandbreite chemischer und physikalischer Eigenschaften, beispielsweise von schwer kondensierbaren Gasen wie CO bis zu extrem hitzebeständigen Werkstoffen wie Al_2O_3 , von elektrischen Isolatoren wie MgO über Halbleiter wie NiO bis zu metallischen Leitern wie MoO_2 . Eine noch größere Vielfalt eröffnet sich durch die Möglichkeit zur Bildung ternärer und quarternärer Verbindungen.

Eine besondere Stellung nehmen dabei die Übergangsmetalloxide aufgrund ihrer speziellen elektronischen Struktur und der damit verbundenen außergewöhnlichen elektrischen und magnetischen Eigenschaften ein, weshalb sie sowohl für eine Reihe von technischen Anwendungen prädestiniert als auch von grundlegendem wissenschaftlichen Interesse sind, wie etwa die berühmten Hochtemperatursupraleiter. Weiterhin gibt es neben Leitern und Isolatoren auch Verbindungen, die in Abhängigkeit eines Parameters wie Temperatur, Druck oder Dotierung vom metallischen in den isolierenden Zustand übergehen wie z. B. V_2O_3 oder VO_2 , magnetfeldabhängig drastische Widerstandsänderungen erfahren (kolossaler Magnetwiderstand) wie das dotierte perowskitische LaMnO_3 oder in allen nur erdenklichen Konfigurationen magnetisch ordnen wie das ferromagnetische CrO_2 , das ferrimagnetische Fe_3O_4 oder das antiferromagnetische NiO. Viele dieser Effekte finden Anwendung etwa in der Elektrotechnik, der Datenspeicherung und der Sensorik.

Für diese bemerkenswerten Eigenschaften der Übergangsmetalloxide, die sie von intermetallischen Verbindungen, kovalenten Halbleitern und ionischen Isolatoren unterscheiden, gibt es mehrere Gründe.

Der oft nur geringe Überlapp der d -Orbitale benachbarter Übergangsmetall-Ionen führt zu schmalen Bändern (an der Fermienergie) mit typischen Breiten von 1 bis 2 eV, während man in gewöhnlichen Metallen Bandbreiten um 10 eV vorfindet. Je schmaler die Bänder, desto eher neigen die Ladungsträger zur Lokalisierung, nicht zuletzt dadurch, daß Korrelationseffekte zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Die Übergangsmetall-Ionen verfügen zumeist über nur teilweise besetzte d -Schalen (woraus ein magnetisches Moment resultiert) und können in verschiedenen Wertigkeiten auftreten, Mangan beispielsweise von +2 (Elektronenkonfiguration $3d^5$) bis zu +7 ($3d^0$). Auf dieser Vielfalt an Oxidationsstufen basiert zum einen der Einsatz von Übergangsmetalloxiden in der Katalyse, beispielsweise von V_2O_5 als Redoxkatalysator beim Kontaktverfahren zur Schwefelsäuresynthese. Zum anderen lassen sich dadurch auch gemischtvalente Systeme realisieren, indem die Sauerstoffstöchiometrie variiert wird, oder, wie im Falle der in dieser Arbeit untersuchten sog. Oxidbronzen, indem "Gastatome" zudotiert werden, die ihre Valenzelektronen an das Wirtsgitter abgeben.

Obendrein ist der Charakter vieler komplexer Übergangsmetalloxide nicht wirklich dreidimensional ausgeprägt, sondern wird oft von niedrigdimensionalen Strukturelementen wie Ketten, Leitern oder Ebenen bestimmt. Ursache dafür ist indirekt wieder die Fähigkeit zur Ausbildung verschiedener Oxidationsstufen der Übergangsmetall-Ionen, wovon der Bindungscharakter zu den umgebenden Sauerstoff-Ionen abhängt, was wiederum die Art der Koordinationspolyeder festlegt, die sich im Falle hoher Oxidationsstufen eher zu niedrigdimensionalen Verbänden zusammenschließen, was häufig in der Klasse der Bronzen stattfindet.

Die Bezeichnung "Bronze" leitet sich aus Friedrich Wöhlers Beschreibung der ersten Oxidbronze Na_xWO_3 ($0 < x < 1$) ab, die er bereits 1824 synthetisierte und als goldfarben metallisch glänzend beschrieb [Wöhler24], worauf sich bald der Name "Natriumwolframbronze" einbürgerte. Nachdem immer mehr nichtstöchiometrische Verbindungen mit ähnlichen Eigenschaften entdeckt wurden, die kein Wolfram enthalten, nennt man heute diese Substanzklasse allgemeiner "Oxidbronzen", zu denen man im wesentlichen ternäre Metalloxide $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$ zählt, in denen M_yO_z das höchste binäre Oxid eines Übergangsmetalls M und A ein anderes Metall (oder Wasserstoff) darstellt.

In Abhängigkeit des Gehalts an Gastatomen A bilden Oxidbronzen eine Reihe von z. T. ausgedehnten Homogenitätsbereichen Δx . Inwieweit eine strukturelle Verwandtschaft der einzelnen Phasen mit der "Muttersubstanz" M_yO_z besteht, hängt von der Flexibilität der Oxidstruktur und der Größe des als Ion eingelagerten Gastatoms A ab. Während Wasserstoff sich in vielen Oxidstrukturen ohne Bruch von Übergangsmetall-Sauerstoff-Bindungen einlagern läßt, sind solche echten Interkalate mit anderen Gastatomen A eher die Ausnahme [Adams00].

Oxidbronzen finden u. a. in galvanischen Zellen wie etwa in Lithiumbatterien Anwendung, in denen z. T. Bronzen als Elektrodenmaterial genutzt werden.

Gegenstand dieser Arbeit sind die Phasen β , α' , η und κ (bzw. $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$) der Natriumvanadiumbronze $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$, die sich durch niedrigdimensionale Eigenschaften auszeichnen:

Das eindimensionale Metall $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ weist neben einem Metall-Isolator-Übergang bei $T_{MI} = 130$ K noch weitere Übergänge struktureller und magnetischer Art auf [Yamada99]. Aufsehen erregte auch der Nachweis von Supraleitung unterhalb von 8 K bei einem Druck von 8 GPa. $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ und $\beta'\text{-Cu}_{0.65}\text{V}_2\text{O}_5$ (6 K, 3 GPa) sind die bisher einzigen Vanadate, in denen Supraleitung beobachtet werden konnte [Yamauchi02, Ueda02].

Die magnetische Suszeptibilität von $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ folgt bei hohen Temperaturen einem für eindimensionale Spinketten typischen Verlauf und fällt dann unterhalb $T_C = 34$ K schnell ab, was zunächst als Spin-Peierls-Übergang interpretiert wurde [Isobe96]. Erneute Strukturuntersuchungen [von Schnering98, Meetsma98, Smolinski98] und viele weitere Experimente widerlegten diese simple Auffassung und sprechen vielmehr für eine Ladungsordnung [Ohama99], die noch immer nicht widerspruchsfrei aufgeklärt ist [Thalmeier98, Seo98, Mostovoy99, Gros99, Lüdecke99, van Smaalen00, Bernert01, Sawa02, van Smaalen02].

Zur Phase $\eta\text{-Na}_{9/7}\text{V}_2\text{O}_5$, deren genaue Struktur noch nicht lange bekannt ist [Isobe99, Millet99a], existieren nur sehr wenige Veröffentlichungen. Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität läßt auf niedrigdimensionales Verhalten schließen, kann aber durch kein bekanntes Modell zufriedenstellend beschrieben werden [Isobe99].

Die von Pouchard et al. [Pouchard67] als $\kappa\text{-Na}_{1.8}\text{V}_2\text{O}_5$ bezeichnete Phase ist ebenfalls wenig bekannt. Erst in jüngerer Zeit wurde die Struktur eines Natriumvanadats bestimmt [Millet99b], das mit der Stöchiometrie $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ zwar von der von Pouchard et al. angegebenen abweicht, aber bezüglich seiner Eigenschaften viele Übereinstimmungen aufweist. Die Besonderheit von $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ beruht auf den Nanoröhren mit einem Durchmesser von etwa 5 Å, aus der die Struktur aufgebaut ist.

Einkristalle der o. g. Phasen, die im nächsten Kapitel im Detail vorgestellt werden, wurden vornehmlich mittels Selbstfluß-Verfahren gezüchtet. Auf die Grundlagen der Präparationsmethoden sowie die experimentellen Bedingungen dafür wird in Kapitel 2.2 näher eingegangen.

Nach gründlicher Charakterisierung der Einkristalle wurde deren magnetisches Verhalten mittels AC- und DC-Suszeptibilität, und ihr Transportverhalten mittels Messungen des elektrischen Widerstands und der Thermokraft ermittelt und interpretiert. Darüberhinaus wurden auch Druckabhängigkeiten untersucht, da die Anwendung von äußerem Druck auf niedrigdimensionale Systeme es ermöglicht, die Wechselwirkung zwischen den strukturbildenden niedrigdimensionalen Bauelementen zu verändern, damit die Anisotropie zu variieren und somit Informationen über den Einfluß der Dimensionalität zu erlangen. Die Meßmethoden und technischen Voraussetzungen dafür werden in Kapitel 2.2.1 beschrieben.

Die Ergebnisse sowohl der Züchtungsversuche, der Charakterisierungsmessungen und den darüber hinausgehenden Untersuchungen finden sich, gegliedert nach den einzelnen Phasen, in Kapitel 3, wo sie auch im Hinblick auf die speziellen Gegebenheiten der jeweiligen Phase diskutiert werden.

Eine übergreifende und vergleichende Zusammenstellung der gemessenen Eigenschaften aller hier untersuchten Phasen, in der die Gemeinsamkeiten und Unterschiede aufgezeigt und diskutiert werden, erfolgt in Kapitel 4.

Abschließend folgt eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

2 Grundlagen

Einige Übergangsmetalloxide bilden durch Aufnahme anderer Metallatome M neue Phasen, die sog. Bronzen, wie z. B. $M_x\text{WO}_3$, $M_x\text{VO}_2$ und $M_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Sr}, \text{Cu}, \text{Ag}$) mit unterschiedlichen Phasenbreiten von minimal $\Delta x = 0.02$ ($\alpha\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $0 \leq x \leq 0.02$) bis maximal $\Delta x = 0.38$ ($\beta\text{-Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $0.26 \leq x \leq 0.64$). Es erfolgt ein Elektronentransfer von den M-Atomen an das Wirtsgitter, was gemischtvalente Systeme zur Folge hat. Dadurch eröffnet sich ein großes Spektrum an physikalisch interessanten Systemen,

- in denen man beispielsweise die Auswirkungen zunehmender Bandfüllung mit steigender M-Dotierung untersuchen kann,
- die häufig niedrigdimensionale Eigenschaften aufweisen (Spinketten, Leiterstrukturen oder stark anisotrope elektrische Leiter)
- oder die zu Übergängen von delokalisierten zu lokalisierten Ladungsträgern neigen, möglicherweise unter Ausbildung einer Ladungsordnung.

In der vorliegenden Arbeit wurden Natriumvanadiumbronzen des Systems $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ poly- und einkristallin präpariert und untersucht. Ausgehend vom zweidimensionalen Schichtsystem V_2O_5 , in dem das Vanadium als V^{5+} in der Konfiguration $3d^0$ vorliegt, könnte man erwarten, daß mit dem Einbringen von Natrium als Elektronendonator sukzessive das leere $3d$ -Band aufgefüllt wird und ein Übergang vom Bandisolator zum metallischen Leiter stattfindet.

Tatsächlich erfolgt auch der Einbau der Na-Atome nicht substitutionell auf den V-Plätzen, sondern durch Einlagerung zwischen den V_2O_5 -Schichten. Wegen des vergleichsweise großen Ionenradius der Na-Kationen ist die Interkalation unter Beibehaltung der Struktur des Wirtsgitters aber nur bis zu einem geringen Prozentsatz möglich. Weiter steigender Na-Gehalt führt einerseits zu starken Gitterverzerrungen durch den Einbau der großen Ionen, zum anderen ändert sich durch die damit verbundene Elektron-Dotierung die Wertigkeit eines Teils der V-Ionen, was eine Änderung der Sauerstoffkoordination um diese V-Ionen zur Folge hat. Dies kann zu einer größeren Umstrukturierung des ursprünglichen Gitters führen, unter Bildung neuer Phasen, in denen größere Zwischenräume oder Tunnel entstehen, die den Fremdatomen genügend Platz bieten. Die Möglichkeit einer nur teilweisen Auffüllung eröffnet den Phasen mehr oder weniger ausgedehnte Existenzbereiche. Abbildung 2.1 gibt einen Überblick über die in Abhängigkeit von der Na-Stöchiometrie x auftretenden Phasen. In der zugehörigen Tabelle 2.1 ist neben den Phasengrenzen noch die jeweilige Struktur aufgelistet.

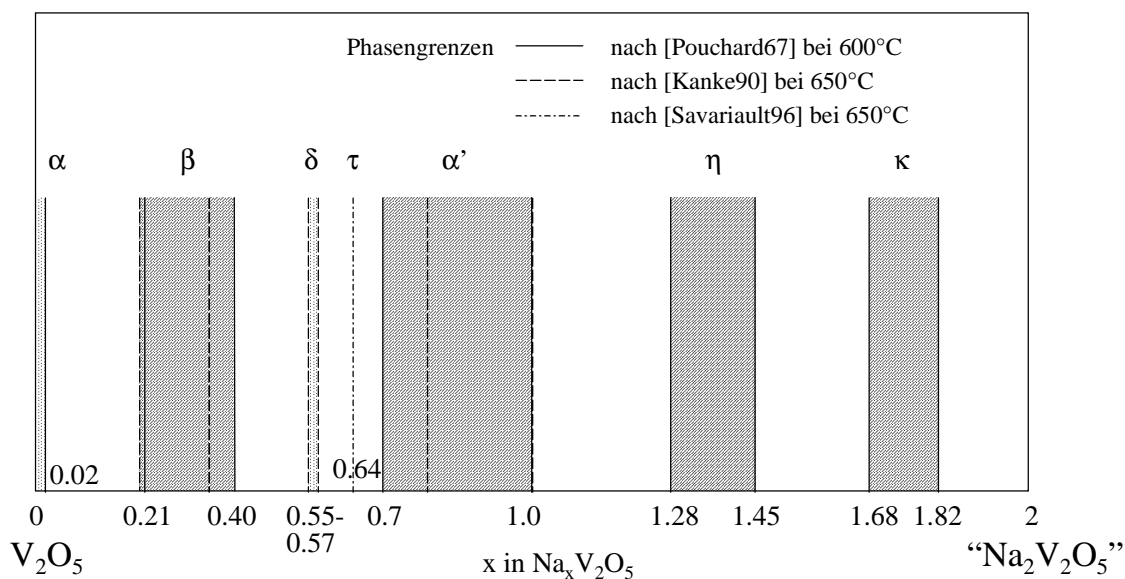


Abbildung 2.1: Phasendiagramm von polykristallinem $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ für $0 \leq x < 2$ bei fester Temperatur nach Arbeiten von [Pouchard67], [Kanke90], [Savariault96]. Die schraffiert gezeichneten Phasen wurden im Rahmen dieser Arbeit poly- und einkristallin dargestellt und untersucht.

Phase	Phasenbreite	Struktur
α	$0 < x \leq 0.02$	orthorhombisch $Pmmn$
β	$0.22 \leq x \leq 0.40$ [Pouchard67] $0.21 \leq x \leq 0.35$ [Kanke90]	monoklin $C2/m$
δ	$0.55 \leq x \leq 0.57$	monoklin $C2/m$
τ	$x = 0.64$	monoklin $C2/m$
α'	$0.70 \leq x \leq 1.00$ [Pouchard67] $0.79 \leq x \leq 1.00$ [Kanke90]	orthorhombisch $Pmmn$
η	$1.28 \leq x \leq 1.45$	monoklin $P2/c$
κ^1	$1.68 \leq x \leq 1.82$	rhomboedrisch

Tabelle 2.1: Phasenbezeichnungen, -breiten und deren Struktur.

Während in der α -Phase noch ein geringer Anteil an Na-Kationen unter Erhaltung der ursprünglichen orthorhombischen $Pmmn$ -Struktur zwischen den Schichten eingelagert werden kann, vollzieht sich bereits in der β -Phase eine stärkere Umstrukturierung (β : monoklin, $C2/m$): durch Scherung der V_2O_5 -Schichten und Umorientierung einiger V-O-Polyeder bildet sich ein dreidimensionales V-O-Netzwerk aus, in dem Tunnel entstehen, in denen sich die Na-Ionen befinden.

In der α' -Phase ist der Na-Gehalt gerade so hoch, daß alle Kationen zwischen den V_2O_5 -Schichten eingelagert werden können und die orthorhombische $Pmmn$ -Sym-

¹in der Literatur manchmal auch als χ -Phase bezeichnet

metrie der Mutterphase beibehalten wird, jedoch unter Vergrößerung des Schichtabstands.

Die Struktur der η -Phase leitet sich aus der V_2O_5 -Struktur durch eine Scherung der in V_2O_5 unendlich langen Ketten aus Sauerstoffpyramiden ab, wobei die so entstandenen Teilstücke durch in V_2O_5 nicht vorkommende Sauerstofftetraeder vernetzt werden (η : monoklin, $P2/c$).

Zur κ -Phase gibt es keine vollständige Kristallstrukturbeschreibung (Raumgruppe, Atompositionen), es wird lediglich von einer rhomboedrischen Symmetrie unter Angabe der Gitterparameter und den Miller-Indizes der beobachteten Röntgenbeugungsreflexe in [Pouchard67] berichtet. Da dieses der κ -Phase zugeschriebene Diffraktogramm erhebliche Übereinstimmungen mit den sowohl gemessenen als auch simulierten Diffraktogrammen des ebenfalls präparierten und untersuchten Natriumvanadats $Na_2V_3O_7$ aufweist, wird die Kristallstruktur dieser Verbindung hier ebenso vorgestellt (Kap. 2.1.5), obwohl das Vanadium/Sauerstoff-Verhältnis geringfügig von dem in $Na_xV_2O_5$ abweicht ($Na_2V_3O_7 \cong Na_{1.33}V_2O_{4.67}$).

2.1 Strukturelle Evolution von V_2O_5 zu $Na_xV_2O_5$

Die Vielfalt der Vanadiumverbindungen und deren physikalischer Eigenschaften ergibt sich aus der relativ großen Zahl möglicher stabiler Oxidationsstufen des Vanadiums (+5, +4, +3, +2), der daraus resultierenden Anordnung der umgebenden Anionen (Koordination) und den vielfachen Möglichkeiten der Vernetzung dieser Strukturelemente. Mit der Oxidationsstufe des Zentralions ist die Anordnung der umgebenden Liganden eng verknüpft. Abbildung 2.2 zeigt den Zusammenhang zwischen der Wertigkeit eines V-Ions und dessen Sauerstoff-Koordination, die vom Tetraeder über trigonale Bipyramiden und quadratische Pyramiden bis zum Oktaeder variieren kann.

Tetraedrische Koordination ist typisch für Ortho- (z. B. $CrVO_4$ [Frazer62]), Meta- (z. B. $NaVO_3$ [Marumo74]) und noch einige andere Vanadate. Die Wertigkeit des Vanadiums darin beträgt grundsätzlich +5. Jeder Versuch zur Verringerung der Oxidationsstufe führt zu drastischen strukturellen Änderungen, auch und gerade der Sauerstoffumgebung des V-Ions. So erhält man durch Hinzufügen eines O-Ions über eine Seitenfläche eines Tetraeders bei gleichzeitiger Verrückung des zentralen V-Ions zu dieser Fläche hin eine trigonale Bipyramide (TB).

Liegen vier O-Ionen in einer Ebene, so spricht man von einer quadratischen Pyramide (SP, für engl.: square pyramid). In Realstrukturen sind die O-Ionen praktisch nie komplanar. Eine Unterscheidung zwischen TB und SP läßt sich jedoch nach [Zavalij99] geometrisch durch den Strukturparameter $\tau := |\beta - \alpha|/60$ treffen, wobei α den Winkel O_A-V-O_A und β den Winkel O_B-V-O_B bezeichnet (vgl. Abb. 2.2). Da $\tau = 0$ ideale SP- und $\tau = 1$ ideale TB-Koordinationen beschreiben, werden Umgebungen im Bereich $0 < \tau \leq 0.5$ als verzerrte SP und im Bereich $0.5 < \tau < 1$ als verzerrte TB bezeichnet. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal ist, daß das V-Ion innerhalb der SP-Koordination mit dem Apex-Sauerstoff-Ion eine kürzere Bindungslänge ausbildet ($1.55 - 1.75 \text{ \AA}$) als mit den anderen näherungsweise komplanaren

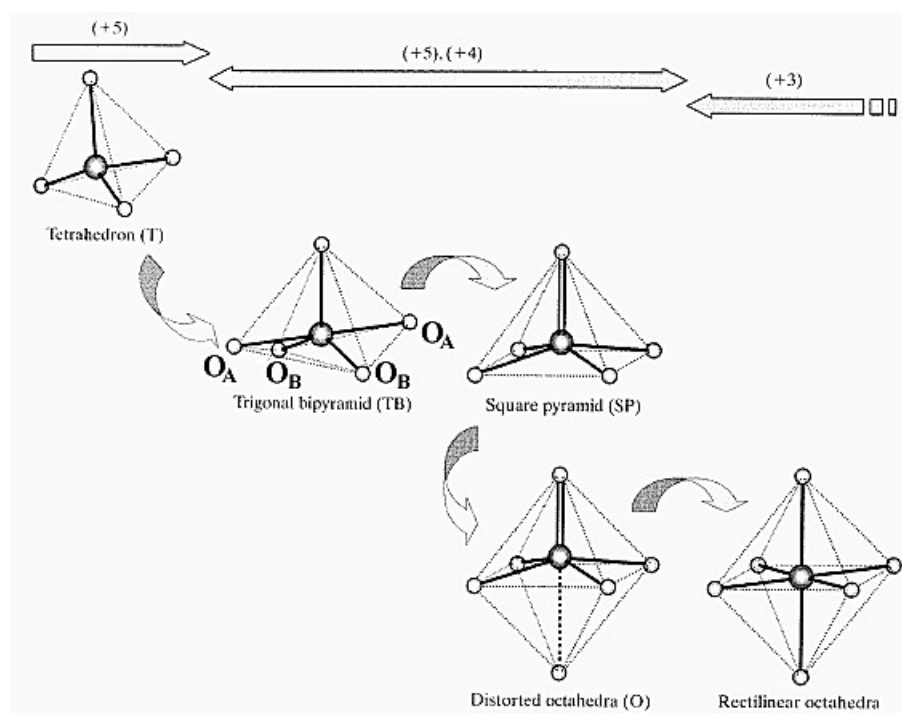


Abbildung 2.2: Die verschiedenen Vanadium-Sauerstoff-Koordinationspolyeder. Horizontale "Achse": Oxidationsstufe; vertikale "Achse": Koordinationszahl (aus [Zavalij99]).

Sauerstoff-Ionen ($1.9 - 2.0 \text{ \AA}$). Dieser kurzen Bindung, auch Vanadylgruppe genannt, wird kristallchemisch der Charakter einer Doppelbindung zugeschrieben und ist in Abbildung 2.2 als $\text{V}=\text{O}$ gekennzeichnet.

Unter Hinzunahme eines weiteren O-Ions unterhalb der Basis einer SP ergibt sich ein verzerrter Oktaeder. In Verbindungen mit fünf- oder vierwertigem Vanadium bleibt die kurze Vanadylgruppe erhalten. Die Bindung zum gegenüberliegenden neu hinzugekommenen Sauerstoff ist nur schwach ausgebildet und der V-O-Abstand beträgt mehr als 2.1 \AA . Das erschwert die Unterscheidung zur SP: wie schwach darf die Bindung sein, oder geometrisch betrachtet, wie lang darf der V-O-Abstand sein, damit man noch von einer Bindung und damit von einem verzerrten Oktaeder sprechen kann? Nach Zavalij et al. liegen lt. ihrer Analyse sehr vieler Vanadat-Strukturen die meisten noch einem verzerrten Oktaeder zugehörigen Bindungslängen in einem Bereich von $2.2 - 2.4 \text{ \AA}$, können aber auch vereinzelt bis zu 2.6 \AA betragen, was die Autoren dann aber als Obergrenze ansehen.

Die bisher vorgestellten Polyeder, nämlich Tetraeder, TB, SP und verzerrte Oktaeder, sind typische Umgebungen des fünf- und vierwertigen Vanadiums. Bei weiterer Verringerung der Oxidationsstufe ändert sich die Koordination mehr in Richtung eines regulären Oktaeders, d. h. das Zentralion befindet sich eher in der Mitte, die vormals kurze $\text{V}=\text{O}$ Bindung wird aufgeweitet zugunsten der vorher schwachen zum gegenüberliegenden Sauerstoff. Alle V-O-Bindungen gleichen sich an, werden nahezu äquivalent und ihre Längen variieren zwischen $1.9 - 2.1 \text{ \AA}$.

2.1.1 $\alpha\text{-Na}_xV_2O_5$ ($0 \leq x \leq 0.02$)

Die Muttersubstanz $\alpha\text{-V}_2O_5$ kristallisiert in einer orthorhombischen Struktur ($Pmmn$) mit den Gitterkonstanten $a = 11.512 \text{ \AA}$, $b = 3.564 \text{ \AA}$ und $c = 4.368 \text{ \AA}$ [Enjalbert86], die in unterschiedlicher Weise beschrieben werden kann. Abbildung 2.3 zeigt die Vanadium-Ionen (schwarze Kugeln), die drei inäquivalenten Sauerstoffplätze (Ketten-, Brücken- und Vanadylsauerstoff), sowie die Bindungen vom Vanadium aus zu dessen fünf nächsten Sauerstoffnachbarn. Entlang der b-Richtung verlaufen lineare Ketten aus abwechselnd Vanadium- und Kettensauerstoff-Ionen. In a-Richtung sind je zwei Vanadium-Ionen über ein Brückensauerstoff-Ion verbunden. Dadurch entstehen Leitern entlang b mit Sprossen entlang a (Abb. 2.4).

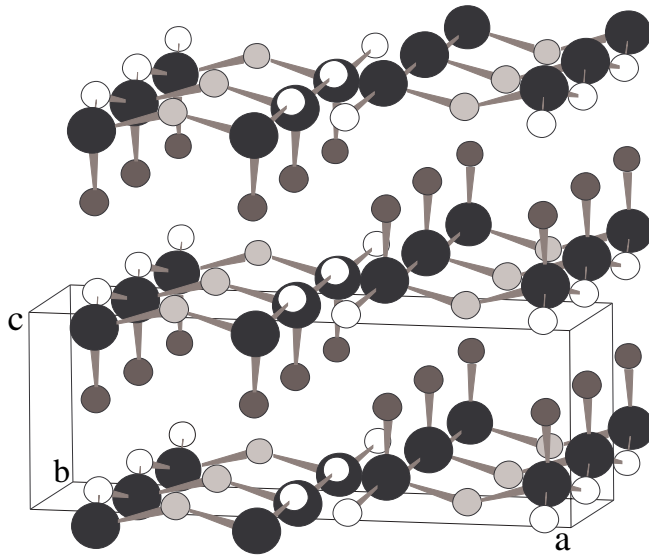


Abbildung 2.3: Kristallstruktur von $\alpha\text{-V}_2O_5$. Vanadium: schwarz; Kettensauerstoff: weiß; Brückensauerstoff: hellgrau; Vanadylsauerstoff: dunkelgrau.

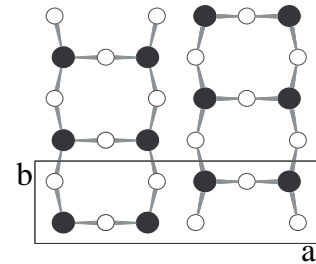


Abbildung 2.4: Leitern entlang der b-Achse.

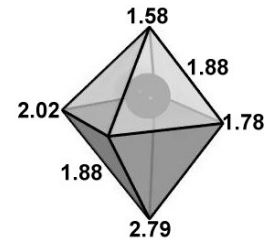


Abbildung 2.5: Koordinationspolyeder und V-O-Abstände in \AA .

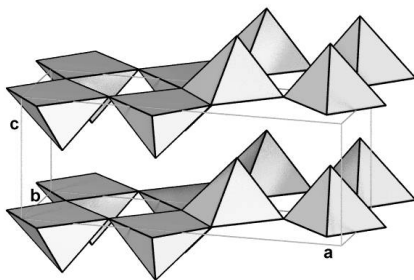


Abbildung 2.6: 2D Schichtstruktur aus VO_5 -Pyramiden.

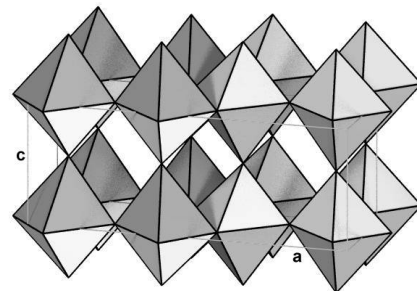


Abbildung 2.7: 3D vernetzte VO_6 -Oktaeder.

In c-Richtung befindet sich genau über jedem Vanadiumplatz im kürzesten V-O-Abstand von 1.58 \AA ein Vanadylsauerstoff, das die Spitze einer Pyramide darstellt. Die nahezu quadratische Basis wird durch drei Ketten- und ein Brückensauerstoff-

Ion gebildet, die zwar nicht exakt komplanar sind, aber gemäß der Einteilung in [Zavalij99] mit einem Strukturparameter von $\tau = 0.12$ einer quadratischen Pyramide zugehören. Die VO_5 -Pyramiden auf einer Leiter sind über Ecken verbunden und ihre Spitzen zeigen in die gleiche Richtung, während sie mit den Pyramiden der benachbarten Leitern gemeinsame Kanten aufweisen, deren Spitzen entgegengesetzt zu denen der Nachbarleiter ausgerichtet sind (Abb. 2.6). Dadurch bilden sich Vanadium-Sauerstoff-Schichten in der *ab*-Ebene, die in *c*-Richtung genau übereinander gestapelt sind.

Bezieht man in die bisher pyramidale Koordination den Vanadylsauerstoff im Apex einer Pyramide einer benachbarten Schicht mit ein, so gelangt man zu einer oktaedrischen Koordination (Abb. 2.5). Solch ein Oktaeder ist allerdings stark verzerrt, da das V-Ion wegen der kurzen Vanadylbindung $\text{V}=\text{O}$ (1.58 \AA) im Innern der Pyramide sitzt und zum jetzt miteinbezogenen Vanadylsauerstoff der benachbarten Ebene mit 2.79 \AA den größten V-O-Abstand eingeht. Mit dieser Koordination läßt sich die V_2O_5 -Struktur als dreidimensionales Netzwerk ecken- und kantenverknüpfter VO_6 -Oktaeder darstellen (Abb. 2.7).

Anbetrachts der in [Zavalij99] vorgeschlagenen Obergrenze für schwache Bindungen von 2.6 \AA ist die Beschreibung als Stapelung von Schichten aus VO_5 -Pyramiden, die durch eine schwache van-der-Waals-artige Wechselwirkung gekoppelt sind, durchaus angebracht und vermag die gute Spaltbarkeit parallel zur *ab*-Ebene und die anisotropen physikalischen Eigenschaften erklären [Brückner83]. Für die Beschreibung der elektronischen Struktur ist jedoch auch die Vorstellung von VO_6 -Oktaedern und der daraus resultierenden Aufspaltung der $\text{V}3d$ -Zustände nach dem Ligandenfeldmodell gerechtfertigt, wie LDA-Bandstrukturrechnungen zeigen [Eyert98]. Denn trotz der starken Verzerrungen erfolgt die hauptsächliche Aufspaltung der $\text{V}3d$ -Zustände so, wie man es für ein kubisches Kristallfeld erwartet: die Beiträge der t_{2g} -Orbitale sind fast vollständig von denen der energetisch höherliegenden e_g -Orbitale getrennt (s. Fig. 5 in [Eyert98]).

Überhaupt liefert eine simple ionische Anschauung in Verbindung mit dem Ligandenfeldmodell bereits eine gute erste Näherung für das Bandschema: komplett gefüllte $\text{O}2p$ -Zustände (O^{2-}) und leere $\text{V}3d$ -Zustände (V^{5+} , $3d^0$) hybridisieren zu bindenden und antibindenden Kombinationen, die bindenden Zustände bilden das vollständig gefüllte Valenzband, während die antibindenden das leere Leitungsband bilden, wobei die Unterkante des Leitungsbandes aufgrund der nahezu oktaedrischen Umgebung überwiegend t_{2g} -Charakter hat.

V_2O_5 ist demnach ein Bandisolator mit einer optischen Bandlücke zwischen 2.2 eV und 2.4 eV [Mokerov76, Moshfegh91]. Die optischen Spektren zeigen bei Energien oberhalb der Absorptionskante eine Struktur, die von Mokerov et al. als ein 0.4 eV schmales, vom energetisch höherliegenden "Rest" des Leitungsbandes durch eine kleine Lücke separiertes Band identifiziert wird. Dieses sog. "split-off"-Band wird durch LDA-Rechnungen in sehr guter Übereinstimmung reproduziert (s. Abb. 2.8, Breite: 0.45 eV , Lücke: 0.35 eV) und seine Herkunft auf eine horizontale Verrückung (d. h. innerhalb der *ab*-Ebene) des V-Ions zurückgeführt [Eyert98].

Der elektrische Widerstand zeigt erwartungsgemäß isolierendes Verhalten, d. h. er nimmt mit fallender Temperatur zu, jedoch kann seine Temperaturabhängigkeit

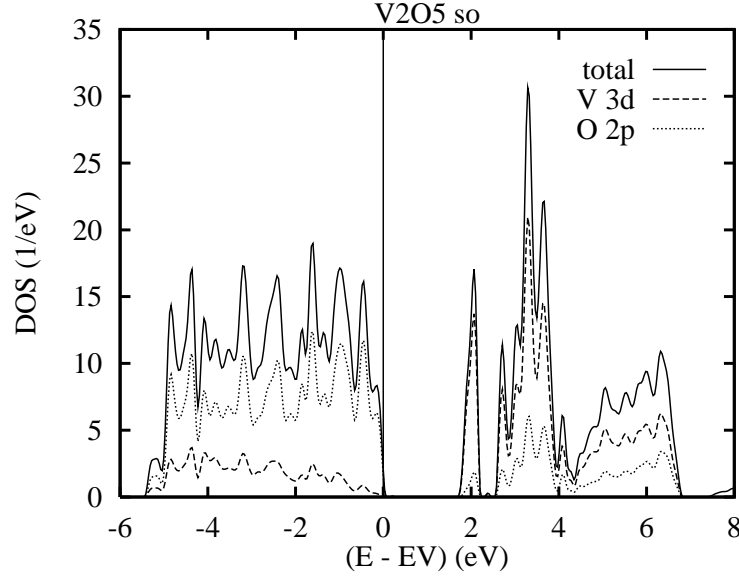


Abbildung 2.8: Totale und partielle Zustandsdichte von V_2O_5 (aus [Eyert98]).

nicht durch eine einheitliche Aktivierungsenergie im gesamten Temperaturbereich beschrieben werden. Die Angaben verschiedener Autoren differieren stark, was sowohl den Absolutwert des spezifischen Widerstands als auch die Größe der Aktivierungsenergien anbelangt. Es besteht auch keine einheitliche Vorstellung vom Mechanismus des Ladungstransports, es wurden verschiedene Szenarien diskutiert [Brückner83]: Wenn im Kristall nur Donatoren vorhanden sind, z. B. Sauerstoffleerstellen o. ä. Defekte, zu deren Bildung V_2O_5 neigt, dann sollten die Ladungsträger (Elektronen) das split-off-Band besetzen. Es stellt sich jedoch keine metallische Leitfähigkeit ein, sondern, weil dieses Band sehr schmal ist, tendieren die Elektronen zur Lokalisierung, es können sich Polaronen bilden. Außer dem Polaronenmodell wurde auch ein Hoppingmechanismus angeführt, nach dem die Leitfähigkeit mit dem Mott-Gesetz $\ln \sigma \sim T^{-1/4}$ beschrieben werden kann, und weitere ähnliche Perkolationsmodelle. Letztere wurden eigentlich für die Interpretation der Leitfähigkeit stark ungeordneter Systeme entwickelt und gehen von statistisch verteilten lokalisierten Zuständen unterhalb des Leitungsbandes aus, über die der Ladungstransport durch Hüpfen erfolgt. Das könnte durchaus auch für das V_2O_5 zutreffen, zumal experimentell beobachtet wird, daß durch Sauerstoffdefekte Zustandsdichte in der Bandlücke entsteht [Zhang94, Schramme95]. In [Brückner83] wird abschließend die Ansicht vertreten, daß je nach Höhe der Defektdichte und in verschiedenen Temperaturbereichen der Ladungstransport nach den unterschiedlichen Mechanismen verläuft. Generell kann man V_2O_5 wohl als Halbleiter aufgrund geringer Beweglichkeit bezeichnen, während die Ladungsträgerdichte durch die Defektdichte bestimmt ist.

Zulegieren von Natrium, in der α -Phase bis zu 2% möglich, hat denselben Effekt wie Sauerstoffleerstellen, nämlich Dotierung mit Elektronen und Bildung von Defekten, einhergehend mit einer Erhöhung der Leitfähigkeit, die sehr stark von der Dotierung abhängt [Brückner83].

2.1.2 β -Na_xV₂O₅

Die Kristallstruktur der β -Bronze wurde für $x \approx 0.33$ bei Raumtemperatur zunächst von Wadsley bestimmt [Wadsley55] und später von Khamaganova et al. verfeinert [Khamaganova89]. Durch den Einbau des Natriums in diesem Konzentrationsbereich und die dadurch hervorgerufene Reorganisation des Gitters verringert sich die Symmetrie von vorher orthorhombisch $Pmmn$ zu nunmehr monoklin $C2/m$ ($a = 10.088 \text{ \AA}$, $b = 3.617 \text{ \AA}$, $c = 15.449 \text{ \AA}$, $\beta = 109.57^\circ$)² und die Anzahl der inäquivalenten Gitterplätze erhöht sich.

Wie die β -Struktur aus der des V₂O₅ hervorgeht, sollen die Abbildungen 2.9 und 2.10 verdeutlichen: Ausgehend von der 2D Schichtstruktur des V₂O₅ (Abb. 2.6),

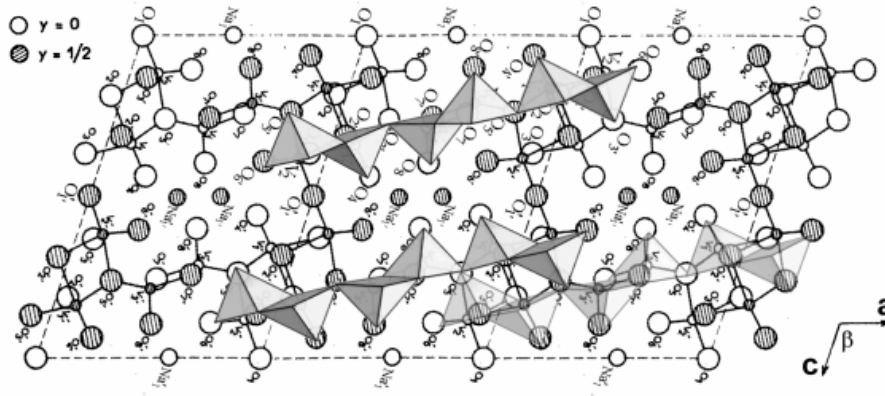


Abbildung 2.9: Über drei Einheitszellen der β -Bronze (Darstellung nach [Goodenough70]) wurden zum Vergleich Elemente aus der V₂O₅-Struktur kopiert, nämlich Streifen aus VO₅-Pyramiden, die Teilstücke der V-O-Schichten aus Abb. 2.6 sind. Der Streifen in der oberen Hälfte ist zu den unteren um $b/2$ verschoben.

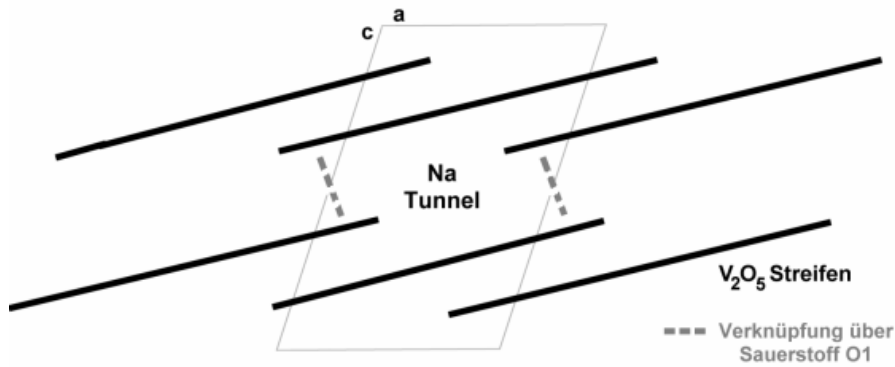


Abbildung 2.10: Die Streifen aus Abb. 2.9 sind dachziegelartig übereinander gestapelt. Durch die Verknüpfung über die O1-Ionen entstehen Tunnel entlang b , in denen sich die Na-Ionen befinden.

”schneidet” man die Schichten aus VO₅-Pyramiden in Streifen, die entlang der a -

²in der Literatur wird oft auch eine andere Aufstellung verwendet, bei der die a - und c -Achse umgekehrt benannt sind

Achse sechs Pyramiden umfassen, und schiebt diese Streifen dann dachziegelartig übereinander (wie in der unteren Hälfte der Abb. 2.9 angedeutet). Jeweils zwei in c -Richtung aufeinanderfolgende Dachziegel-Schichten, zwischen denen die Natriumplätze liegen, sind um $b/2$ gegeneinander verschoben. Sie sind über die O1-Ionen derart verknüpft, daß sich Tunnel entlang b bilden, die die Na-Ionen aufnehmen (Abb. 2.10).

Es gibt drei inäquivalente Vanadiumplätze V1, V2 und V3, deren Sauerstoffkoordination in Abbildung 2.11 gezeigt ist. Alle drei Plätze weisen einen für das Vanadium

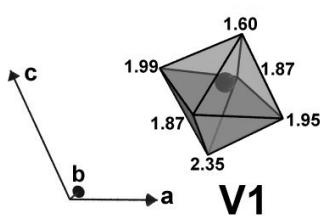


Abbildung 2.11: Koordinationspolyeder um die drei verschiedenen Vanadiumplätze und V-O-Abstände in Å.

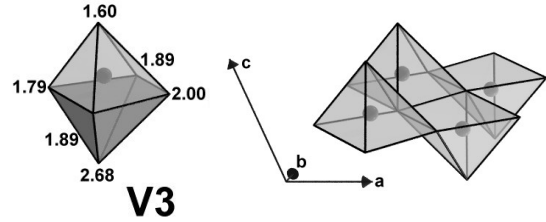


Abbildung 2.12: Pyramiden um V3.

in hoher Oxidationsstufe typischen sehr kurzen und, diametral gegenüberliegend, einen sehr langen V-O-Abstand auf. Die dadurch vorgegebene Vorzugsrichtung ist im Falle des V1- und V3-Platzes noch in etwa so wie im V_2O_5 , also überwiegend in c -Richtung, während sie im Falle des V2-Platzes mehr in a -Richtung zeigt. Der maximale V-O-Abstand ist für die V1- und V2-Plätze mit 2.32 Å und 2.35 Å deutlich kleiner als im V_2O_5 (2.79 Å), weshalb man die Koordination um diese beiden Plätze V1 und V2 eindeutig als (verzerrte) Oktaeder bezeichnen muß. Beim V3-Platz ist dieser Abstand mit 2.68 Å nur geringfügig kürzer und weicht sogar mit einem Winkel von 172° zu dem kurzen Abstand so stark vom idealen Winkel von 180° ab (V_2O_5 : 178°), daß dieser Sauerstoffplatz zumeist gar nicht mehr in die V3-Koordination miteinbezogen wird, die dann eher als pyramidal aufgefaßt wird. Wadsley und auch Khamaganova et al. klassifizieren die V3-Koordinationspolyeder als trigonale Bipyramiden entlang b . Berücksichtigt man allerdings, daß die Sauerstoffkoordination der im V_2O_5 sehr ähnlich ist (vgl. Abb. 2.5) und daß der geometrische Strukturparameter sogar nur $\tau = 0.07$ beträgt, so kann man auch hier von quadratischen Pyramiden sprechen, oder gar von verzerrten Oktaedern. Die quadratischen Pyramiden der beiden Strukturen sind sogar nahezu identisch, ebenso die Verknüpfung dieser Pyramiden, die über Kanten zickzackförmig entlang b erfolgt (vgl. hierzu Abb. 2.12 mit Abb. 2.6). Diese V3-Zickzackketten parallel zur b -Richtung können als einziges direktes "Überbleibsel" der V_2O_5 -Struktur angesehen werden, während sich die Koordination um die V1- und V2-Plätze zu Oktaedern gewandelt hat, die so miteinander verknüpft sind, daß sich auch die Dimensionalität ändert, von vorher 2D schichtartig zu nunmehr eher eindimensionalem Charakter mit der Vorzugsachse b .

Abbildung 2.13 zeigt die Kristallstruktur mit den Koordinationspolyedern wie sie eben identifiziert wurden, nämlich Oktaeder um V1 und V2, und Quadratpyramiden um V3. Die V1-Plätze bilden in b -Richtung verlaufende Zickzackketten, wobei die umgebenden Oktaeder über Kanten verknüpft sind. Die V2-Plätze bilden Leitern

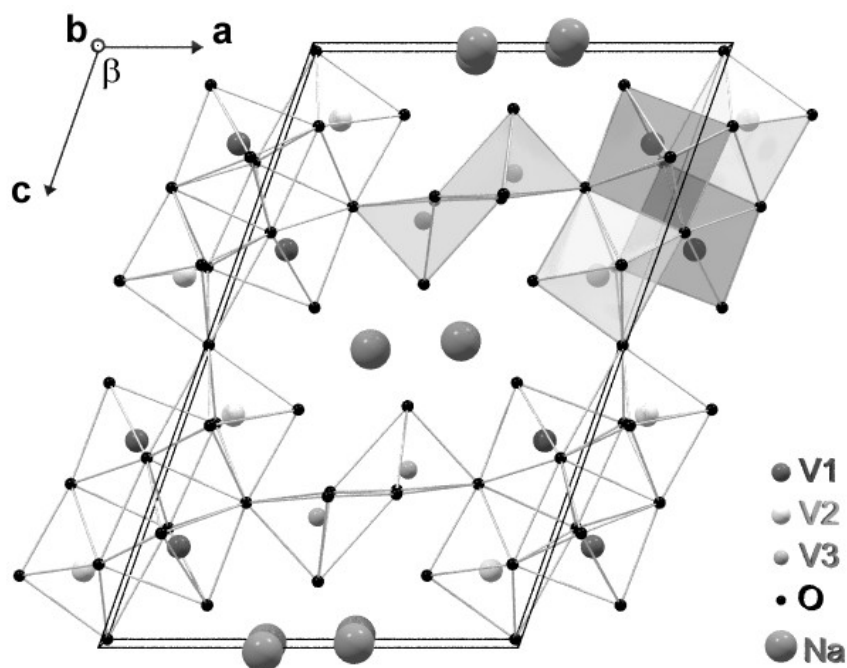


Abbildung 2.13: Kristallstruktur von $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ bei Raumtemperatur mit Koordinationspolyedern gemäß Abb. 2.11. Die mit "Na" bezeichneten Kugeln kennzeichnen Natriumplätze, die für $x = 1/3$ nur zu 50% tatsächlich von Natriumionen besetzt sind.

parallel b , wobei die Oktaeder untereinander über Ecken verknüpft sind, sowohl in b -Richtung (Holme) als auch innerhalb der ac -Ebene (Sprossen), wie in Abbildung 2.14 verdeutlicht wird. Zudem sind die V2-Oktaeder noch über Kanten mit den V1-Oktaedern verknüpft, so daß sich V1-V2-Zickzackketten parallel b bilden, in denen der V1-V2-Abstand mit 3.13 \AA kürzer ist als der kürzeste V1-V1-Abstand (3.32 \AA) und V2-V2-Abstand (3.59 \AA). Somit läßt sich die in Abb. 2.14 gezeigte Struktur auch als zusammengesetzte V1-V2-Zickzackketten entlang b auffassen. Die V3-Plätze bilden, wie schon in Abb. 2.12 gezeigt und in Abb. 2.15 nochmal verdeutlicht, ebenfalls Zickzackketten parallel zu b aus. Die Sauerstoffpyramiden um V3 verbinden in der a -Richtung die V1-V2-Zickzackketten. Dadurch wird eine Tunnelstruktur entlang b geschaffen, die die Natriumplätze beherbergt.

Die Natriumplätze verlaufen in Doppelketten (Leitern) innerhalb dieser Tunnel, sind aber nur teilweise tatsächlich von Na-Ionen besetzt.

So wie in allen Übergangsmetalloxidbronzen die zulegierten Metallatome ihre Valenzelektronen an das Wirtsgitter abgeben, gibt auch das eingelagerte Natrium sein s -Elektron an das V-O-Gitter ab und liegt als Na^+ -Ion vor, wie durch NMR-Messungen an ^{23}Na anhand eines nahezu verschwindenden Knight-Shifts belegt wird [Maruyama80].

Wenn die Na-Füllung genau $x = 1/3$ beträgt, liegt ein stöchiometrisches Verhältnis der Komponenten vor $(\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{NaV}_6\text{O}_{15})^3$. Dann ist genau die Hälfte der

³in der Literatur findet man zumeist die Bezeichnung $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

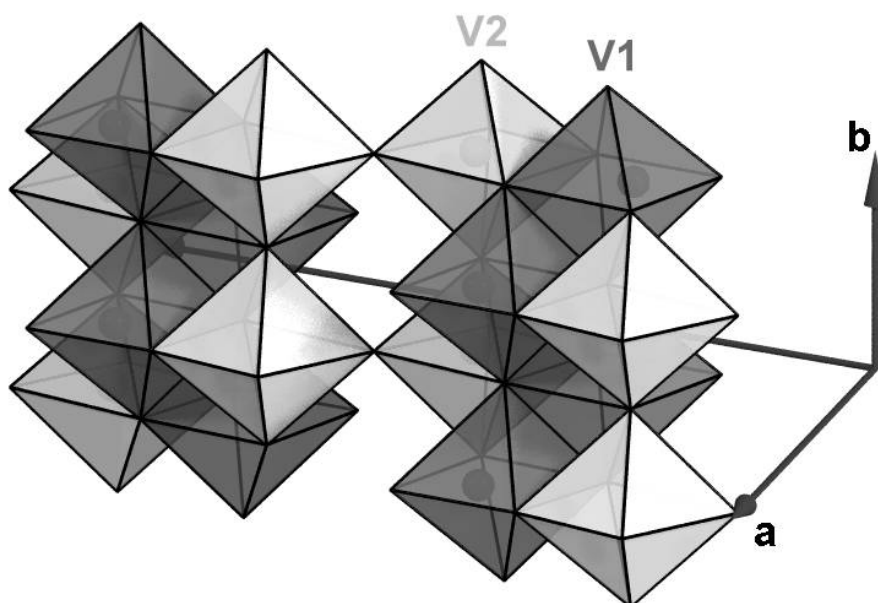


Abbildung 2.14: Die V1-Plätze bilden Zickzackketten, die V2-Plätze leiten entlang b . Beide Plätze sind oktaedrisch von Sauerstoff umgeben.

Natriumplätze besetzt. Schon Wadsley ging davon aus, daß in diesem Fall aufgrund der großen Coulombabstoßung niemals zwei Na-Ionen dieselbe Sprosse mit dem dann minimalen Abstand von 1.95 \AA besetzen, sondern den mit 4.11 \AA größtmöglichen Abstand einnehmen, indem sie sich zickzackförmig auf der Leiter anordnen (Abb. 2.16). Jede einzelne dieser Na-Zickzackketten weist damit eine Periodizität von $2b$ auf. Da sie aber bei Raumtemperatur in a - und c -Richtung ungeordnet zueinander sind, beträgt die mittlere statistische Besetzung der Na-Plätze jeweils $1/2$, weshalb keine Verdopplung der Elementarzelle in b -Richtung beobachtet wird [Wadsley55]. Für eine Nahordnung mit einer Periodizität von $2b$ spricht die mittels diffuser Röntgenbeugung beobachtete Intensität, die um $1/2b^*$ zentriert auftritt [Kobayashi79].

Bei Natriumunterschuß ($x < 1/3$) geht Wadsley davon aus, daß die Na-Ionen nicht

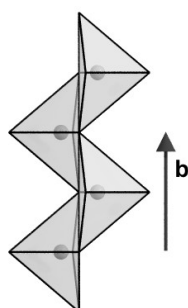


Abbildung 2.15: V3-Zickzackketten.

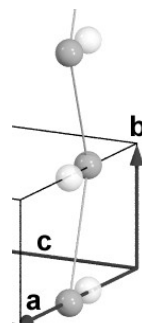


Abbildung 2.16: Na-Zickzackketten. Helle Kugeln: Plätze; dunkle Kugeln: Ionen.

willkürlich in den Tunneln verteilt sind, sondern daß die Zickzackketten lediglich unterbrochen werden, also daß die Na-Ionen in regulär besetzen längeren Teilstücken angeordnet sind, mit Leerstellen dazwischen. Auch Natriumüberschuß ($x > 1/3$) ist in geringem Ausmaß möglich, wobei selbst dann die Sprossen vermutlich nicht voll besetzt werden, sondern das überschüssige Natrium die zusätzlichen Positionen der β' -Phase⁴ besetzt [Yamada99].

Durch den Transfer des Elektrons vom Natrium an das Wirtsgitter liegt das Vanadium gemischtvalent vor (formal: V^{4+} und V^{5+}), was in zahlreichen Messungen bestätigt wird, z. B. ^{51}V -NMR [Maruyama80, Onoda82b, Itoh00] oder ESR [Friederich78]. Im stöchiometrischen Fall $x = 1/3$ liegen demnach 5/6 der V-Ionen als V^{5+} vor und 1/6 als V^{4+} , wie an der äquivalenten Formel $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ leicht zu erkennen ist.

Damit übt eine Abweichung vom stöchiometrischen Fall sowohl einen Einfluß auf die Kristallstruktur (Unordnung) als auch auf die elektronische Struktur (Ladungsträgerdichte) aus. Und in der Tat ist es auch so, daß die speziellen physikalischen Eigenschaften, durch die das stöchiometrische $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ ausgezeichnet ist, empfindlich von der Na-Konzentration abhängen und sich schon durch geringe Abweichungen von $x = 1/3$ drastisch ändern, oder gar komplett unterdrückt werden [Yamada99].

Die Schwierigkeit den idealen Na-Gehalt von $x = 1/3$ in qualitativ hochwertigen Kristallen einzustellen oder auch "nur" die Stöchiometrie gezüchteter Exemplare genau genug zu bestimmen, führte in frühen Publikationen häufig zu differierenden Ergebnissen oder gar dazu, daß an Proben mit $x \neq 1/3$ gemessene Eigenschaften irrtümlich der stöchiometrischen Verbindung zugeschrieben wurden. So wurde beispielsweise $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ lange Zeit als Halbleiter eingestuft. Erst in einer in einer Veröffentlichung von 1999 wurde das in DC-Messungen des elektrischen Widerstands beobachtete metallische Verhalten ($d\rho/dT > 0$) oberhalb von 130 K, gefolgt von einem Metall-Isolator-Übergang, als intrinsische Eigenschaft des stöchiometrischen $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ konstatiert, während schon bei leichter Abweichung von $x = 1/3$ halbleitendes Verhalten ($d\rho/dT < 0$) im gesamten Temperaturbereich beobachtet wird [Yamada99]. Es gab zwar vorher schon vereinzelt Hinweise auf metallisches Verhalten wie z. B. die Beobachtung einer Plasmakante [Kaplan76], die relativ hohe Leitfähigkeit von $\sigma_{||}(298\text{ K}) = 110\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Wallis77], die Wallis et al. dazu veranlaßte, das System als quasi-eindimensionalen Leiter zu bezeichnen, und sogar DC-Widerstandsmessungen mit Bereichen, in denen teilweise ein positiver Temperaturkoeffizient $d\rho/dT$ beobachtet wurde [Kobayashi79]. Aber die überwiegende Mehrheit der Arbeiten vor 1999 stützt sich auf die Vielzahl an Widerstandsmessungen mit negativem Temperaturkoeffizienten und versucht das halbleitende Verhalten, das nicht im gesamten Temperaturbereich mit einer einzigen Aktivierungsenergie beschrieben werden kann, durch Polaronenmodelle zu erklären. Nachdem erst der elektronische Transport im Rahmen von "Kleinen Polaronen" (durch Gitterverzerrungen selbst-lokalisierte Ladungsträger) diskutiert wurde [Perlstein68, Goodenough70], gingen Chakraverty et al. von der Bildung von Bipolaronen (gepaarte Polaronen) im Grundzustand aus [Chakraverty78], worauf sich

⁴existiert nur für Dopanten mit kleineren Ionenradien wie z. B. Li und Cu bis zu $x_{max} = 2/3$

auch die Arbeiten [Takahashi81, Onoda82a, Onoda83] berufen und was dann allgemein akzeptiert wurde.

Letztendlich führten neue Präparationsmethoden (d.h. an diesem System erstmalig angewandt) zu qualitativ hochwertigen stöchiometrischen Einkristallen, deren Na-Gehalt auch abweichend von $x = 1/3$ kontrolliert eingestellt werden konnte, und systematische Messungen an diesen Proben zur Identifizierung der exakt stöchiometrischen Verbindung als eindimensionales Metall bei hohen Temperaturen, wodurch sich die Verwendung eines Bipolaron-Modells erübrigt [Yamada99]. Eine weitere mögliche Ursache dafür, daß das metallische Verhalten in früheren Arbeiten nicht beobachtet werden konnte, kann neben einer Stöchiometrieabweichung $x \neq 1/3$ auch im Problem der Widerstandsmessung stark anisotroper Proben bestehen [Ciesla02].

Einschließlich der jüngsten Untersuchungen zur β -Bronze ergibt sich für das stöchiometrische $Na_{1/3}V_2O_5$ somit folgendes Bild der physikalischen Eigenschaften:

Die ausgeprägte strukturelle Anisotropie mit der monoklinen b-Achse als ausgezeichnete Richtung, entlang der die Ketten verlaufen, spiegelt sich auch in den elektronischen Eigenschaften wider. $Na_{1/3}V_2O_5$ ist ein stark anisotropes, quasi-eindimensionales Metall parallel zur b-Richtung bis hinab zur Temperatur $T_{MI} = 130$ K, bei der ein Metall-Isolator(MI)-Übergang stattfindet, während senkrecht zu b halbleitendes Verhalten beobachtet wird, mit einem Anisotropiefaktor $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ von ca. 100 bei Raumtemperatur, der beim Abkühlen bis zu T_{MI} noch weiter zunimmt [Yamada99]. Als Übergangstemperatur wird in [Yamada99] auch 136 K angegeben, bei der sich in Messungen der spezifischen Wärme ein scharfer Peak ausbildet.

Bei $T_N = 24$ K setzt magnetische Ordnung ein [Yamada99], die langreichweitig ist, wie aus NMR-Messungen geschlossen wurde [Itoh00, Itoh01, Ueda01]. Dieser magnetische Übergang wurde auch schon früher in ESR-Untersuchungen beobachtet, allerdings bei $T = 20$ K [Friederich78], bzw. bei $T = 18$ K [Schlenker79], was vermutlich auf Na-defizitäre Proben zurückzuführen ist. Anhand von ESR- und Magnetisierungsmessungen wurde die geordnete Phase als gekanteter Antiferromagnet identifiziert, mit der antiferromagnetischen Richtung entlang der a-Achse und der Richtung der resultierenden spontanen Magnetisierung parallel b [Schlenker79, Vasil'ev01, Ueda01]. Die auftretende Verkantung aus der ac-Ebene heraus wurde auf die Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung [Dzyaloshinski58, Moriya60] zurückgeführt, die bei nicht zentrosymmetrischer Umgebung zwischen benachbarten magnetischen Momenten auftreten kann.

Bei höheren Temperaturen findet noch mindestens ein weiterer Phasenübergang statt. Schon Kanai et al. beobachteten mittels Röntgendiffraktometrie das Auftreten eines Überstrukturefflexes unterhalb von 200 K, hervorgerufen durch eine Verdopplung der Periodizität in b-Richtung [Kanai82]. Yamada et al. konnten dessen Entwicklung bereits unterhalb von 230 K verfolgen, und schlossen durch Vergleich mit der Intensität des entsprechenden, im isostrukturellen β - $Ag_{1/3}V_2O_5$ ebenfalls einsetzenden Überstrukturefflexes auf einen Unordnungs-Ordnungs-Übergang der Na-Ionen, bzw. der Ag-Ionen [Yamada99]. Ein bei 240 K beobachteter Knick im Widerstandsverlauf (unterhalb 240 K nimmt der Widerstand stärker ab als oberhalb) wurde von Yamada et al. diesem Ordnungsübergang zugeschrieben. Im Rah-

men der vorliegenden Arbeit durchgeführte Widerstandsmessungen deuten jedoch stark darauf hin, daß es sich dabei um zwei aufeinanderfolgende Übergänge handelt: Dem Knick bei 240 K folgt, wie im Verlauf dieser Arbeit zum ersten Mal beobachtet werden konnte, unterhalb von 230 K eine weitere Anomalie im Widerstandsverlauf, die hysteretisches Verhalten bzgl. Abkühlen und Aufwärmen zeigt, und wohl einen weiteren Phasenübergang kennzeichnet [Obermeier02]. Die Mitte des hysteretischen Übergangs liegt bei ca. 222 K und wird im weiteren mit T_{Na-3D} bezeichnet, während die Übergangstemperatur, bei der der Knick auftritt, im folgenden als T_{Na-2D} benannt wird. Der Grund für die Indizierung der beiden höchsten Übergangstemperaturen mit "Na-3D", bzw. "Na-2D" wird in Kapitel 3.1.4 erläutert.

Erst kürzlich wurde entdeckt, daß sowohl β - $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ als auch β' - $\text{Cu}_{0.65}\text{V}_2\text{O}_5$ unter Anwendung hydrostatischen Drucks supraleitend werden [Yamauchi02, Ueda02] und damit die ersten Vanadiumoxide, bzw. Vanadiumoxidbronzen sind, in denen Supraleitung auftritt. In β' - $\text{Cu}_{0.65}\text{V}_2\text{O}_5$, das unter Normaldruck metallisch im gesamten Temperaturbereich ist, setzt die Supraleitung ab 3 GPa mit maximalem T_C von etwa 6 K ein und verschwindet wieder oberhalb 5 GPa [Ueda02]. Im Gegensatz dazu grenzt die supraleitende Phase im p - T -Phasendiagramm des β - $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ an die von Ueda et al. als "ladungsgeordnet" bezeichnete isolierende Phase an (s. Abbildung 2.17):

Mit zunehmendem Druck wird der MI-Übergang, der von Ueda et al. mit Ladungsordnung in Verbindung gebracht wird, unterdrückt, bis bei 7 GPa die Signatur des MI-Übergangs nur noch schwach bei etwa 20 K zu erkennen ist und unterhalb 9 K der Widerstand stark abfällt, als Anzeichen einsetzender Supraleitung [Yamauchi02]. Mit weiter zunehmendem Druck wird die supraleitende Phase unterdrückt, T_C sinkt bis auf 4 K bei 8.5 GPa und unterhalb 2 K bei 9 GPa, dem höchsten Druck und der tiefsten Temperatur, die mit dem experimentellen Aufbau von Yamauchi et al. erreichbar sind.

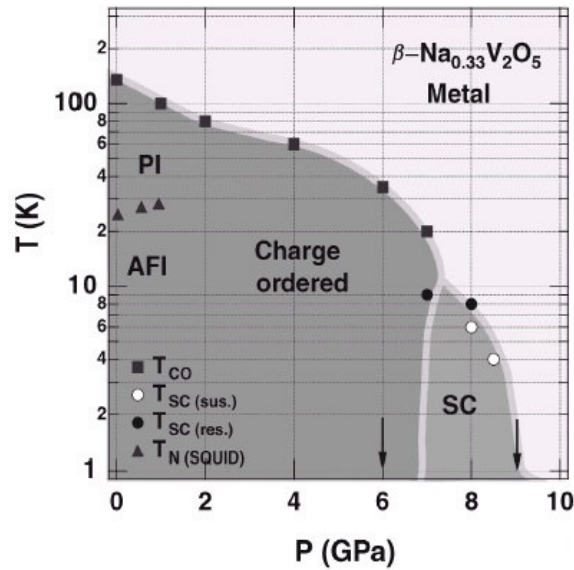


Abbildung 2.17: p - T -Phasendiagramm aus [Yamauchi02].

Tabelle 2.2 faßt die Phasenübergänge des $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ nochmal zusammen.

Die Auswirkungen einer von $x = 1/3$ abweichenden Stöchiometrie stellen sich (bei Normaldruck) lt. Messungen in [Yamada99] wie folgt dar: Bereits kleine Abweichungen Δx führen zu halbleitendem Verhalten auch schon oberhalb von T_{MI} , sowohl bei Na-Unterschluß als auch unerwarteterweise bei Überschuß, wenn man von der resultierenden zunehmenden Dotierung mit Elektronen eine weitere Auffüllung eines metallischen Bandes erwartet. T_{MI} nimmt mit steigender Abweichung Δx rasch

Benennung	Temperatur	Art des Übergangs
T_{Na-2D}	240 K	Na-Ordnung
T_{Na-3D}	≈ 222 K	Na-Ordnung
T_{MI}	130 K ⁵	MI-Übergang
T_N	24 K	mag. Ordnung
T_C	8 K (bei 8 GPa)	Supraleitung

Tabelle 2.2: Phasenübergänge des stöchiometrischen β - $Na_{1/3}V_2O_5$.

ab, und für $|\Delta x| \gtrsim 0.01$ kann in den Messungen des elektrischen Widerstands und der spezifischen Wärme überhaupt kein MI-Übergang mehr beobachtet werden. Die magnetische Ordnung unterhalb T_N wird ebenfalls mit zunehmendem $|\Delta x|$ stark unterdrückt und T_N verschiebt zu tieferen Temperaturen. Es werden keine quantitativen Aussagen bzgl. der Raten der Verschiebungen gemacht, aber qualitativ wird festgestellt, daß erstens die Unterdrückung dieser beiden Phasenübergänge ähnlich schnell erfolgt, und daß zweitens bei nominell gleichem Betrag von Δx sich Na-Überschuß stärker auswirkt, als Na-Unterschuß. Die Unterdrückung der Phasenübergänge für $x \neq 1/3$ führen Yamada et al. auf eine Änderung des elektronischen und magnetischen Zustands der V-Ionen durch die folglich Na-Unordnung zurück. Hinter dem unsymmetrischen Verhalten (bzgl. der Stöchiometrieabweichung) vermuten die Autoren, daß die überschüssigen Na-Ionen nicht in die regulären Na-Ketten, sondern in die zusätzlichen β' -Positionen eingelagert werden und die elektronische Struktur stärker beeinflussen als Fehlstellen in den Na-Zickzackketten.

Noch immer ungeklärt ist u. a. die Frage, wie die dotierten Elektronen verteilt sind, v. a. über welche Vanadiumplätze und via welcher Orbitale die metallische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen erfolgt. Goodenough folgert aus den Bindungslängen und -winkeln, daß die V1-Plätze die Plätze niedrigster Energie sind und daß das Hüpfen der damals noch als lokalisiert angesehenen Ladungsträger von V1-Plätzen über die V3-Plätze zurück zur V1-Kette erfolgt [Goodenough70]. In NMR-Messungen wurden oberhalb T_{MI} zwei Serien von Peaks mit unterschiedlichen negativen Knight-Shifts beobachtet, von denen eine Serie dem V3-Platz zugeordnet wird, während die andere den V-Ionen auf den V1- und V2-Plätzen zugeschrieben wird [Itoh00, Itoh01, Ueda01]. Aufgrund des betragsmäßig zwar kleineren, aber dennoch negativen Knight-Shifts des V3-Signals bezeichnen Itoh et al. den V3-Platz zwar als "unterschiedlich" zu den V1- und V2-Plätzen, die die Autoren als gemischtvalent ansehen, betonen allerdings, daß kein reiner ionischer V^{5+} -Zustand vorliegt. Ueda et al. dagegen gehen wegen des nur geringen Unterschieds im Knight-Shift sogar von einer relativ gleichmäßigen Ladungsverteilung über alle V-Plätze aus.

Unterhalb von T_{MI} verliert das V3-Signal seinen Knight-Shift und das V1/V2-Signal spaltet sich in Signale mit stark negativem und mit verschwindendem Knight-Shift auf, was als Ladungsordnung gedeutet wird, wobei die Elektronen entweder nur auf die V1- oder nur auf die V2-Plätze kondensieren sollen [Itoh00, Itoh01, Ueda01].

⁵bzw. 136 K, wenn man die Messung der spezifischen Wärme in [Yamada99] heranzieht

Die magnetischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen deuten auf eine lineare Kettenanordnung der V^{4+} -Ionen auf den V1- oder den V2-Plätzen hin [Ueda01]. Berechnungen der Madelung-Energien einiger möglicher Konfigurationen der Ladungsordnung favorisieren die Anordnung in einer linearen Kette auf V1-Plätzen [Nishimoto01]. Röntgendiffraktionsmessungen unterhalb von T_{MI} dagegen sprechen für die V2-Plätze, weil sich bezüglich der V2-Positionen die größten Änderungen der V–O-Bindungslängen ergeben, die V1- und V3-Koordination hingegen nahezu unverändert bleibt [Yamaura02]. Diesen Messungen nach erfolgen die wesentlichen Verrückungen innerhalb der V2-Leiterebene, und zwar transversal zur Leiter, die von den V2–O1–V2-Sprossen gebildet wird. Auf jeweils drei Sprossen verschieben sich die V2-Ionen nach innen und verkürzen den V2–O1-Abstand, auf den nächsten drei Sprossen verschieben sich die V2-Ionen nach außen und vergrößern den V2–O1-Abstand. Dadurch verdreifacht sich die wenig oberhalb von T_{MI} bestehende (und wegen erfolgter Na-Ordnung [Yamada99] bereits gegenüber 300 K verdoppelte) Periodizität von 2b auf letztendlich 6b im Vergleich zur Raumtemperaturphase mit Periodizität $b = 3.617 \text{ \AA}$.

Eine weiterhin offene Fragestellung ist die nach der Art der Phasenübergänge bei $T_{Na-2D} = 240 \text{ K}$ und $T_{Na-3D} \approx 222 \text{ K}$, zumal es bis jetzt noch keine vollständigen Strukturbeschreibungen in Abhängigkeit von der Temperatur in diesem Bereich gibt. Es wurde lediglich vom Auftreten von Überstruktureflexen mit Modulationsvektor $\mathbf{q} = 1/2\mathbf{b}^*$ unterhalb 200 K [Kanai82], bzw. unterhalb 230 K [Yamada99], bzw. unterhalb 260 K [Yamaura02] berichtet, die durch Ordnung innerhalb des Na-Untergitters hervorgerufen werden sollen. Yamaura et al. geben zwar Gitterkonstanten und Raumgruppe bei 150 K an mit dem Hinweis auf "komplette Zickzack-Ordnung der Kationen", aber es liegen weder genaue Atompositionen vor, noch eine Beschreibung dessen, was zwischen Raumtemperatur und 150 K passiert. Ebenso unterhalb T_{MI} : es werden nur Gitterkonstanten und Raumgruppe bei 90 K und Änderungen bestimmter V–O-Bindungslängen dargestellt, nicht aber die komplette Struktur.

Gleichfalls noch ungeklärt ist die Ursache, bzw. die Art des MI-Übergangs, ebenso wie die Struktur der magnetischen Ordnung. Unklar ist auch, wie sehr die starke strukturelle Anisotropie die elektronische Struktur prägt, welche Rolle die quasi-Eindimensionalität spielt im Vergleich zum Einfluß der dreidimensionalen Kopplung der kettenartigen Strukturkomponenten.

2.1.3 α' - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$

Die Kristallstruktur von α' - NaV_2O_5 (Abb. 2.18) ist orthorhombisch und der des α - V_2O_5 (Abb. 2.6) sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied besteht darin, daß sich im NaV_2O_5 Na-Ionen zwischen den Schichten aus Sauerstoffpyramiden befinden, wodurch die Schichten noch stärker voneinander separiert werden. Das zeigt sich sowohl am langen Vanadylabstand, der als Maßstab für die van-der-Waals-artige Kopplung zwischen den Lagen angesehen werden kann und der sich von 2.68 \AA (V_2O_5 , s. Abb. 2.5) auf 3.20 \AA (s. Abb. 2.19) erhöht, als auch am Gitterparameter c , der von 4.368 \AA auf 4.800 \AA anwächst. Die Gitterkonstanten innerhalb der Schichten unterscheiden sich nur wenig: $a = 11.311 \text{ \AA}$ (V_2O_5 : 11.512 \AA), $b = 3.611 \text{ \AA}$ (3.564 \AA).

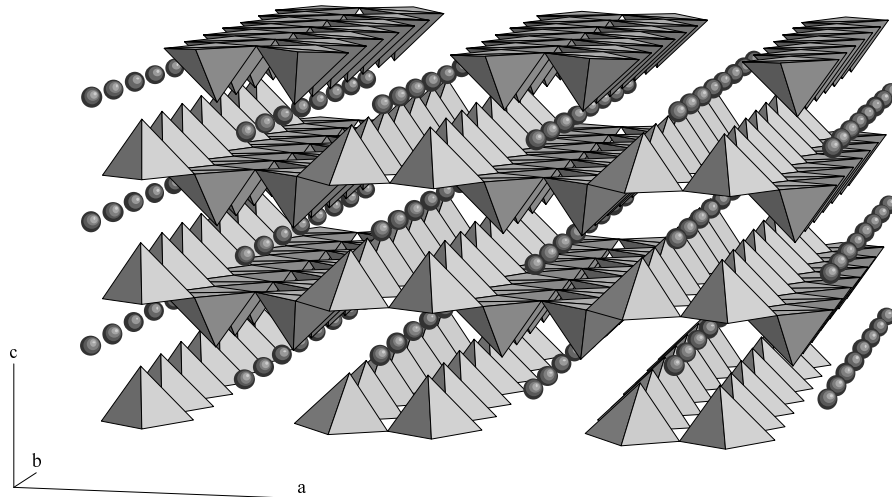


Abbildung 2.18: Kristallstruktur von α' - NaV_2O_5 bei Raumtemperatur (aus [Meetsma98]). Die Sauerstoffpyramiden, die die (nicht eingezeichneten) V-Ionen umgeben, bilden die gleiche 2D Schichtstruktur wie im α - V_2O_5 (s. Abb. 2.6). Zwischen den Schichten sind die Na-Ionen (als dunkle Kugeln) angeordnet.

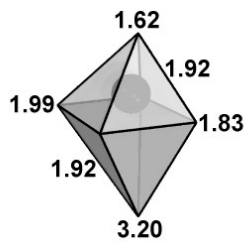


Abbildung 2.19: Koordinationspolyeder und V-O-Abstände in Å.

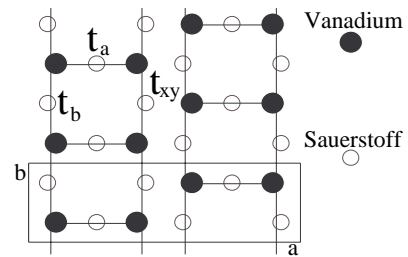


Abbildung 2.20: Leitern entlang der b -Achse. t_α : Hüpfamplituden.

Carpy und Galy bestimmten die Symmetrie des Gitters zu $P21mn$, in der es zwei inäquivalente Vanadiumplätze gibt, die lt. den Autoren mit jeweils V^{5+} und V^{4+} besetzt sein sollten [Carpy75], entsprechend dem Verhältnis des einen per Natrium dotierten Elektrons zu zwei V-Ionen. Neuere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß die Struktur besser in der Symmetrie $Pmmn$ beschrieben werden kann [von Schnering98, Meetsma98, Smolinski98], in der die Vanadiumplätze äquivalent sind und somit eine homogene Valenz von nominell +4.5 aufweisen sollten. Das V-O-Gerüst ist somit isostrukturell zu dem des V_2O_5 , wobei die größere Entkopplung der V-O-Schichten im NaV_2O_5 den niedrigdimensionalen Charakter noch stärker zur Geltung bringt. Die wesentlichen Strukturelemente sind Leitern entlang b , wie sie schon bei der Schilderung des V_2O_5 -Gitters beschrieben wurden (Abb. 2.4): Ketten aus abwechselnd Vanadium- und Kettensauerstoff-Ionen bilden die Holme, und die Sprossen werden aus je zwei V-Ionen zusammen mit einem sie verbindenden Brückensauerstoff gebildet (Abb. 2.20).

Die Besonderheit dieser Verbindung beruht auf seinen magnetischen Eigenschaf-

ten, die Merkmale eines eindimensionalen Systems aufweisen. Bei hohen Temperaturen läßt sich die magnetische Suszeptibilität, die oberhalb Raumtemperatur ein breites Maximum durchläuft, durch das Modell einer eindimensionalen antiferromagnetischen Spin-1/2-Kette beschreiben, und unterhalb $T_C = 34$ K erfolgt ein rascher Abfall der Suszeptibilität [Isobe96], den die Autoren als möglichen Spin-Peierls-Übergang einstufen. Diese Interpretation stützte sich auf die von Carpy und Galy angegebene $P21mn$ -Symmetrie, so daß Isobe und Ueda von Ketten aus V^{4+} -Ionen entlang der b-Achse ausgingen, die von unmagnetischen V^{5+} -Ketten voneinander getrennt sind. Unterhalb $T_C = 34$ K sollten dem Spin-Peierls-Szenario zufolge je zwei V-Ionen der V^{4+} -Ketten dimerisieren, wodurch sich eine Lücke im Spinanregungsspektrum öffnet, analog zum Peierls-Übergang in eindimensionalen Metallen, bei dem sich eine Lücke bei der Anregung von Ladungen öffnet. Dadurch, daß die Größe der Restsuszeptibilität ungefähr dem Wert in der Tieftemperaturphase des VO_2 entspricht, von dem man weiß, daß die V-Ionen zu einem unmagnetischen Singlettzustand dimerisieren, sahen sich die Autoren in der Annahme eines Spin-Peierls-Übergangs bestätigt.

Die Vermutung, daß es sich beim NaV_2O_5 um das zweite anorganische Spin-Peierls-System handeln könnte, dessen Übergangstemperatur viel höher ist als die des $CuGeO_3$ (14 K), das als erstes anorganisches Spin-Peierls-System klassifiziert wurde [Hase93], und auch aller organischen Spin-Peierls-Verbindungen, hat zu einem regen Interesse an diesem Natriumvanadat geführt.

Schon bald fand man Anzeichen dafür, daß es sich bei dem magnetischen Übergang, wenn überhaupt, um keinen gewöhnlichen Spin-Peierls-Übergang handelt. Zwar konnte mittels Röntgendiffraktion belegt werden, daß der Übergang von einer strukturellen Verzerrung begleitet ist, die u. a. zu der (erwarteten) Verdopplung der Elementarzelle in Kettenrichtung (b-Achse) führt, aber diese Verzerrung erhöht überraschenderweise auch die Periodizität in beiden Richtungen senkrecht dazu ($2 \times 2 \times 4$ Überstruktur) [Fujii97].

Auch die von mehreren Gruppen propagierte $Pmmn$ -Symmetrie der Hochtemperaturphase, die ja gleichwertige Vanadiumplätze impliziert, widerspricht dem simplen Bild, daß die eindimensionale Spinanordnung durch V^{4+} -Ketten getragen wird, innerhalb denen der Spin-Peierls-Übergang erfolgen sollte. Bandstrukturechnungen in der $Pmmn$ -Symmetrie zufolge sind nicht mehr einzelne V-Ionen Träger der Spins, sondern ganze V–O–V-Molekülorbitale einer Leitersprosse [Smolinski98]. Dadurch ergeben sich aufgrund starker Korrelationen, wie von Horsch und Mack gezeigt [Horsch98], zwar auch antiferromagnetische Spinketten (s. Abb. 2.21 (a)), wodurch sich der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität bei hohen Temperaturen erklären läßt. Es ist jedoch keinesfalls so, daß unterhalb T_C ganze Leitersprossen dimerisieren und somit die Spins der Molekülorbitale einen dementsprechenden Spin-Peierls-Übergang vollziehen würden. Zahlreiche experimentelle Befunde deuten vielmehr darauf hin, daß eine Ladungsordnung erfolgt. In diesem Sinne werden ^{51}V -NMR-Messungen gedeutet, in denen das Spektrum bei hohen Temperaturen äquivalenten Vanadiumplätzen zugesprochen wird, in dem jedoch unterhalb T_C Peaks aufspalten, was auf die Entstehung zweier unterschiedlicher Vanadiumplätze zurückgeführt wird

[Ohama99]. Gestützt auf Messungen der thermischen Ausdehnung soll der Übergang gar in zwei Schritten erfolgen: zunächst als ein Übergang erster Ordnung, der mit einer strukturellen Änderung assoziiert wird (was man auch als Ladungsordnung auffassen könnte), dicht gefolgt von einem Übergang zweiter Ordnung, bei dem die Dimerisierung der Spins erfolgt und der nur um 0.3 K getrennt unterhalb des ersten Übergangs einsetzt [Köppen98].

Weitere experimentelle Belege dafür, daß der magnetische Übergang nicht einem Spin-Peierls-Übergang entspricht, stammen u. a. aus Messungen der Magnetfeldabhängigkeit der Übergangstemperatur [Fertey98, Schnelle99, Bompadre00], die viel geringer ist (Faktor 5) als theoretisch erwartet [Bulaevskii78, Cross79]. Auch das Verhältnis der Spinanregungslücke Δ zur Sprungtemperatur T_C (genauer: $\frac{2\Delta}{k_B T_C}$) ist ungewöhnlich hoch im Vergleich zu den Werten aller anderen bekannten organischen und anorganischen Spin-Peierls-Systeme, die alle nahe dem Wert von 3.53 liegen, den man aus der BCS-Theorie für eindimensionale Spinketten im Limes schwacher Kopplung an das Gitter erwartet (z. B. CuGeO_3 : 3.5 ± 0.1 [Hase93, Nishi94]). Die mittels vielfältiger Meßmethoden bestimmten Werte für die Anregungslücke in NaV_2O_5 reichen von 84 ± 10 K aus Messungen der spezifischen Wärme [Köppen98], über 92 ± 20 K, bzw. 100 ± 2 K, aus ESR-Messungen [Vasil'ev97, Lohmann97] und 98 K, bzw. 108 K, aus NMR-Messungen [Ohama97, Ohama99], bis zu 114 K aus Neutronenstreuexperimenten [Fujii97, Yosihama98]. Bei einem mittleren Wert von 99 ± 23 K ergibt sich zusammen mit der Übergangstemperatur von $T_C = 34$ K ein Verhältnis von 5.8 ± 1.4 , weit jenseits des BCS-Wertes. Ebenfalls zu hoch ist die beobachtete Änderung der Entropie beim Phasenübergang, deren Wert ein vielfaches von dem beträgt, was für einen Spin-Peierls-Übergang erwartet wird [Hemberger98, Köppen98, Powell98, Schnelle99, Postolache00]. Solch starke Abweichungen vom theoretischen Modell, das sich eines Molekularfeld-Ansatzes analog zu dem in der BCS-Theorie der Supraleitung bedient, lassen auf einen großen Einfluß von Fluktuationen oberhalb des Übergangs schließen. Experimentelle Hinweise darauf, daß sich die Tieftemperaturphase bereits weit oberhalb der Übergangstemperatur manifestiert (kurzreichweitig, im Gegensatz zum langreichweitigen, kohärenten Zustand unterhalb der Übergangstemperatur), stammen aus Röntgendiffraktions-[Ravy99, Gaulin00] und optischen Messungen [Fischer99, Damascelli00].

Die Symmetrie der Hochtemperaturphase und damit die (In)Äquivalenz der Vanadiumplätze blieb noch einige Zeit umstritten, selbst nachdem drei Gruppen unabhängig voneinander nach Analyse ihrer Röntgenbeugungsdaten die $Pm\bar{m}n$ -Symmetrie als die wahrscheinlichere angegeben hatten [von Schnering98, Meetsma98, Smolinski98]. So wurde die beobachtete Aufspaltung der Vanadium- $p_{1/2}$ - und - $p_{3/2}$ -Linien in Messungen mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) als Beleg für die Existenz zweier inäquivalenter V^{4+} - und V^{5+} -Plätze angeführt [Kobayashi98a], für die es ebenfalls starke Indizien aus Messungen mittels Röntgen-Absorptionsspektroskopie (XAS) gibt [Urbach99].

Auch optische Messungen weckten Zweifel an der Äquivalenz der V-Plätze. Zwar ist die Anzahl der beobachteten Linien weder für die $P2_1mn$ - noch für die $Pm\bar{m}n$ -Symmetrie ausreichend und läßt somit kein eindeutiges Urteil zugunsten einer der

beiden Raumgruppen zu [Damascelli98, Damascelli00]. Eine detaillierte quantitative Analyse der Position, Intensität und Polarisationsabhängigkeit einer Absorptionslinie um 1 eV führt die Autoren jedoch zu dem Schluß, daß ein Ladungsungleichgewicht zwischen den V-Ionen einer Sprosse bestehen muß, also eine nicht zentrosymmetrische Anordnung vorliegt.

Denselben Schluß legen die Ergebnisse einiger ESR-Untersuchungen nahe, zum einen aus der Frequenzabhängigkeit der ESR-Meßgrößen [Nojiri00], zum anderen aus der Winkelabhängigkeit der Linienbreite [Yamada98, Lohmann00a]. Die beobachteten Abhängigkeiten können sehr gut mit dem Auftreten einer Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung erklärt werden, die wiederum nur in einer nicht zentrosymmetrischen Umgebung benachbarter Spins auftreten kann, was gegen die allgemein favorisierte $Pmmn$ -Symmetrie spricht.

Entschärft wird dieser Widerspruch durch das schon in [Nishimoto98b] geäußerte und in [Damascelli00] wiederum angeführte Argument der unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen die Prozesse stattfinden: Wenn die Ladungsfluktuationen zwischen den beiden Vanadium-Ionen einer Leitersprosse langsam im Vergleich zur Frequenz der Anregung erfolgen, dann erhält man eine Momentaufnahme der aktuellen Ladungsverteilung. Anscheinend findet der Anregungsprozeß in XAS- und XPS-Messungen ($\approx 10^{17}$ Hz) in einer so kurzen Zeitspanne statt, daß V^{4+} von V^{5+} unterschieden werden kann. Auch die Anregungsfrequenzen optischer ($\approx 10^{14}$ Hz) und ESR-Messungen ($\approx 10^9$ - 10^{11} Hz) scheinen hoch genug zu sein, daß eine Ladungsdisproportionierung, also eine Brechung der Symmetrie in der Ladungsverteilung auf lokaler Ebene (ohne langreichweitige Ordnung), detektiert werden kann. Sind die Fluktuationen jedoch schnell, dann wird über die Zeitspanne des Meßprozesses gemittelt und die Ladungsverteilung als gleichmäßig angesehen, was bei den NMR-Messungen ($\approx 10^7$ Hz) der Fall sein könnte. Daß Röntgenbeugungsuntersuchungen trotz der sehr hohen verwendeten Frequenz die $Pmmn$ -Symmetrie favorisieren, könnte dadurch erklärt werden, daß die Ladungsfluktuationen immerhin so schnell erfolgen, daß das Gitter nicht darauf reagieren kann, und daher äquivalente Vanadiumplätze ausbildet. Da das Meßsignal der Röntgendiffraktion hauptsächlich von den Rumpfelektronen stammt und der Beitrag vom Valenzelektron im Vergleich dazu vernachlässigbar ist, ließen sich Röntgenbeugungsmessungen besser mit der zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pmmn$ in Einklang bringen.

Für die Struktur, Ladungs- und Spinverteilung der Tieftemperaturphase wurden viele Vorschläge sowohl von theoretischer als auch von experimenteller Seite unterbreitet. Abbildungen 2.21 (b)-(d) zeigen die wesentlichen Elemente verschiedener Ladungsordnungsmuster, die in der Literatur diskutiert wurden.

Theoretische Arbeiten, die neben den Hüpfamplituden t_a , t_b , t_{xy} und der Abstoßung U , die Elektronen auf einem Gitterplatz erfahren (Hubbard-Modell), noch langreichweitige Coulombwechselwirkungen V_a , V_b und V_{xy} berücksichtigen (Indizes s. Abb. 2.20) und als essentiell für eine Ladungsordnung betrachten, gelangen je nach Stärke der einzelnen Parameter zu unterschiedlichen Szenarien (siehe z. B. [Riera99], worin zusätzlich noch Elektron-Gitter-Wechselwirkung mit einbezogen wird).

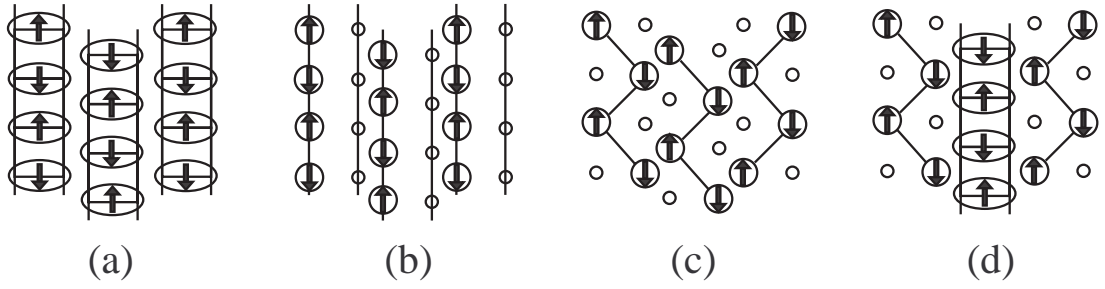


Abbildung 2.21: (a) zeigt schematisch die $Pmmn$ -Kristallstruktur (ab-Ebene) bei Raumtemperatur. Ellipsen bezeichnen die Ladungs-, Pfeile die Spinverteilung. (b)-(d) zeigen mögliche Ladungsordnungen der Tieftemperaturphase, wobei große Kreise V^{4+} - und kleine Kreise V^{5+} -Plätze kennzeichnen: (b) lineare Ketten, (c) Zickzackketten, (d) Zickzack und unmodulierte Leiter.

Gemäß [Thalmeier98] und auch [Nishimoto98a] sollte die Ladungsordnung auf den Holmen der Leitern erfolgen, so daß sich lineare V^{4+} -Ketten bilden (getrennt von unmagnetischen Ketten), wie schon von Carpy und Galy ursprünglich für die Hochtemperaturphase angenommen wurde und in Abb. 2.21 (b) nochmals gezeigt ist. Sofort nach der Ladungsordnung würde dann der Spin-Peierls-Mechanismus einsetzen mit Dimerisierung und Öffnung der Spinanregungslücke, was die o. g. erheblichen Abweichungen von dem in der Molekularfeldtheorie für Spin-Peierls-Systeme erwarteten Verhalten erklären könnte und mit den zwei von Köppen et al. beobachteten knapp aufeinanderfolgenden Übergängen im Einklang stünde.

Im Gegensatz dazu wurde von mehreren Gruppen eine Zickzack-Ordnung wie in Abb. 2.21 (c) vorgeschlagen, u. a. von [Seo98, Koo99, Mostovoy99, Gros99], die nach Hartree-Fock-Rechnungen von Seo und Fukuyama die energetisch günstigere sein sollte. Mostovoy und Khomskii wiesen darauf hin, daß eine derartige Anordnung auch ohne eine für Spin-Peierls-Übergänge typische Dimerisierung zu alternierenden magnetischen Austauschkonstanten und damit zur Bildung einer Spinanregungslücke führen kann. Gros und Valenti konnten unter Annahme einer Zickzack-Ordnung die Ergebnisse der Neutronenstreuexperimente von Yosihama et al. erklären und eine lineare Kettenanordnung ausschließen.

Von experimenteller Seite erfolgte die erste vollständige Röntgenstrukturanalyse der Tieftemperaturphase durch Lüdecke et al. [Lüdecke99]. Darin konnten die bereits in [Fujii97] beobachteten $2 \times 2 \times 4$ -Überstrukturreflexe bestätigt werden und die Gittersymmetrie wurde mit $Fmm2$ (orthorhombisch) angegeben. Der Unterschied zur Hochtemperaturphase besteht im wesentlichen darin, daß jede zweite Leiter einer ab-Ebene auf folgende Weise moduliert ist: die zwei Vanadium-Ionen einer Leitersprosse verschieben parallel zueinander um ca. 0.05 \AA senkrecht zur Leiterrichtung, während die nächste Sprosse in entgegengesetzter Richtung ausgelenkt ist. Zusätzlich befindet sich in den modulierten Leitern das Brückensauerstoff-Ion nicht mehr in der Mitte einer Sprosse, sondern bildet abwechselnd kurze und lange Abstände zu den Vanadium-Ionen einer Sprosse aus. In einer nachfolgenden Analyse mittels der "bond-valence"-Methode wurden die Wertigkeiten zu $4+$, $5+$ und $4.5+$ und eine

Ordnung entsprechend Abb. 2.21 (d) bestimmt [van Smaalen00], also abwechselnd zickzack-geordnete und ungeordnete Leitern. Spätere Röntgenstrukturuntersuchungen mit anschließender "bond-valence"-Analyse erbrachten qualitativ dieselben Ergebnisse [de Boer00, Bernert01]. Allerdings soll lt. Bernert et al. die Ladungsdisproportionierung nicht vollständig erfolgen, so daß die V-Ionen der unmodulierten Leitern mit $V^{4.5+\delta}$ dieselbe Wertigkeit wie eine Hälfte der modulierten Leitern aufweisen, während die andere Hälfte als $V^{4.5-3\delta}$ vorliegt. Damit gäbe es, im Gegensatz zu den ursprünglich drei unterschiedlichen V-Plätzen nur zwei, was kompatibel mit den ^{51}V -NMR-Messungen [Ohama99] wäre.

Nakao et al. dagegen behaupten, daß ihre Ergebnisse aus resonanter Röntgenstreuung eine Ladungsdisproportionierung und Zickzack-Ordnung auf allen Leitern belegen [Nakao00]. Wurde die Auswertung dieser Meßdaten noch unter dem Hinweis angezweifelt, daß die Anisotropie des anomalen Streufaktors nicht berücksichtigt wurde [Garcia01, Lorenzo01, Nakao01], so gelangte eine spätere richtungs- und polarisationsabhängige Untersuchung (ebenfalls mittels resonanter Röntgenstreuung) zum selben Schluß [Grenier02]. Auch die Beobachtung zweier unterschiedlicher Anregungslücken in inelastischen Neutronenstreuexperimenten stützt die Vermutung, daß auch die positionell unmodulierten Leitern eine zickzackförmige Spin- und damit Ladungsordnung aufweisen sollten [Grenier01].

Einwände gegen die von Lüdecke et al. bestimmte orthorhombische *Fmm2*-Struktur ergaben sich aus Raman-Messungen, in denen die Anzahl der Raman-aktiven Moden auf eine geringere Symmetrie, sprich monoklin, schließen lassen [Konstantinovic99], aus ^{23}Na -NMR-Messungen, bei denen die Anzahl der inäquivalenten Na-Plätze gegen *Fmm2* spricht [Ohama00, Fagot-Revurat00], und aus einer erneuten Röntgenstrukturanalyse, in der aufgrund einer beobachteten Aufspaltung von bestimmten Röntgenreflexen die Gittersymmetrie als monoklin (Raumgruppe *A112*) angegeben wird [Sawa02]. Im Gegensatz dazu betonen Grenier et al. in ihren resonanten Röntgenstreuexperimenten [Grenier02] und van Smaalen et al. in ihrer jüngsten Röntgenstrukturanalyse [van Smaalen02] keine Anzeichen einer Aufspaltung von Bragg-Reflexen beobachtet zu haben und beharren auf einer orthorhombischen Symmetrie.

Eine mögliche Erklärung für all die widersprüchlichen Aussagen zur Tieftemperaturphase könnte darin bestehen, daß Ladungs- und Spinordnung unterschiedlich stark erfolgen, wie von Suaud und Lepetit vorgeschlagen wurde [Suaud02]. Die Autoren folgern aus ihren ab-initio-Rechnungen, daß nur eine schwache Ladungsumverteilung auftritt, während die Verschiebung der Spins viel größer ist, hauptsächlich vermittelt durch die Brückensauerstoff-Ionen, die unter dem Phasenübergang eine Verrückung erfahren. Damit kämen Experimente, die sensitiv auf die Ladungsverteilung reagieren, zu anderen Resultaten als solche, die auf die Spinpolarisation ansprechen.

Eine andere Erklärung, warum viele experimentelle Befunde von Zickzackketten auf allen Leitern ausgehen, während in bisherigen Röntgenstrukturanalysen abwechselnd zickzack-geordnete und ungeordnete Leitern ermittelt wurden, wird von zwei unabhängigen Gruppen gegeben [van Smaalen02, Grenier02] und basiert auf Unord-

nung: Für eine komplette Zickzack-Ordnung innerhalb einer $2a \times 2b$ Überstruktur in einer Ebene wie in Abb. 2.21 gibt es vier energetisch gleichwertige Möglichkeiten, die in einer bestimmten Abfolge gestapelt sind, so daß sich in c-Richtung die experimentell beobachtete Vervierfachung ergibt. Weil aber auch gewisse andere Stapelabfolgen sich energetisch nicht oder nur gering voneinander unterscheiden, kann man sich Stapelfehler vorstellen, die Bereiche unterschiedlicher Stapelabfolgen voneinander trennen und dafür sorgen, daß Röntgenstrukturanalysen, die über alle Bereiche mitteln, zu genau der Struktur einer einzelnen Ebene innerhalb des $Fmm2$ -Überstrukturmodells gelangen, wie sie von Lüdecke et al. und den anderen Kristallographen angegeben wurde.

Dieses Modell der Unordnung aufgrund verschiedener Stapelfolgen von Ebenen mit kompletter Zickzack-Ordnung ist mit allen bisherigen experimentellen Befunden vereinbar und bietet auch eine Erklärung für die von Ohwada et al. beobachteten sog. "devil's staircase"-artigen strukturellen Phasenübergänge unter hydrostatischem Druck [Ohwada01], bei denen sich schnell aufeinanderfolgend eine ganze Reihe von unterschiedlichen Überstrukturvektoren $n\vec{c}$ ausbilden.

Zusammenfassend bleibt für die Tieftemperaturphase festzuhalten, daß die Ladungsordnung nicht in linearen Ketten erfolgt (also kein Spin-Peierls-Übergang vorliegt), sondern in Zickzackketten auf allen Leitern einer V-O-Ebene, was zu alternierenden magnetischen Austauschkonstanten und damit zur Bildung einer Spinanregungslücke führt. Die Struktur ist orthorhombisch, wobei die Aufschichtung der V-O-Ebenen entlang c Stapelfehler aufweist.

Der Übergang in die Tieftemperaturphase ist ein Ladungsordnungsübergang, der sich auf das Wechselspiel der langreichweitigen Coulombwechselwirkungen begründet, und nicht etwa auf eine in niedrigdimensionalen Systemen häufig auftretende Fermiflächeninstabilität, da es sich um einen Isolator-Isolator-Übergang handelt. Obwohl die charakteristischen Struktureinheiten bei hohen Temperaturen angesichts des Verhältnisses von einem Elektron zu zwei Vanadium-Ionen aus $1/4$ -gefüllten Leitern bestehen, ist NaV_2O_5 elektrisch isolierend [Isobe97b, Hemberger98], was auf eine starke Anisotropie und eine dominierende Coulombabstoßung zurückgeführt wird [Smolinski98, Horsch98, Nishimoto98a, Ivanov01].

In der Literatur findet man zahlreiche theoretische und auch experimentelle Arbeiten zur elektronischen Struktur der Hochtemperaturphase.

LDA-Bandstrukturechnungen [Smolinski98, Katoh99, Wu99, Popovic99, Yaresko00] gleichen wegen des ganz ähnlichen Aufbaus des V-O-Gerüsts sehr denen des V_2O_5 [Eyert98], zumindest was die energetische Abfolge der Bänder betrifft: von den tiefliegenden $O2p$ -Bändern durch eine große Lücke getrennt (NaV_2O_5 : 2.7 eV, V_2O_5 : 1.7 eV) folgen die $V3d_{xy}$ -Bänder, darüber energetisch nahezu entartet die $V3d_{yz}$ - und $V3d_{zx}$ -Bänder, die zusammen die t_{2g} -Zustände bilden, und daran anschließend die e_g -Bänder (erst $d_{x^2-y^2}$, dann $d_{3z^2-r^2}$). Die tiefsten $V3d$ -Bänder, nämlich die mit überwiegend d_{xy} -Charakter, sind wiederum aufgespalten und etwa 0.5-1 eV voneinander getrennt, was auf eine starke Wechselwirkung innerhalb einer $V-O_{Br}-V$ -Sprosse zurückgeführt wird (O_{Br} bezeichnet das Brückensauerstoff-Ion in der Mitte der Sprosse). Durch Hybridisierung von $V3d_{xy}$ -Orbitalen mit $O_{Br}2p_y$ -

Orbitalen werden diese energetisch angehoben, es kommt zu einer Separation der d_{xy} -Bänder, die man auch als Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände bezeichnen kann. Die vom Natrium abgegebenen Elektronen besetzen die tiefsten, die bindenden, d_{xy} -Bänder, die dadurch Halbfüllung erreichen. In reinen LDA-Rechnungen schneidet die Fermienergie diese tiefsten $V3d$ -Bänder, was das System als Metall ausweist. Das tatsächlich beobachtete isolierende Verhalten wird mit dem Auftreten starker Korrelationseffekte begründet. Unter Berücksichtigung einer kurzreichweitigen Coulombabstoßung ("on-site"), ausgedrückt durch den Parameter U (Hubbard-Modell), spalten in sog. LDA+ U -Rechnungen die vorher noch die Fermienergie kreuzenden Bänder in besetzte unterhalb und unbesetzte oberhalb des Fermi-niveaus auf [Wu99, Popovic99, Yaresko00].

Andere theoretische Methoden wie die der exakten Diagonalisierung im Rahmen von t - J (- V)-Modellen auf einem Trellis-Gitter, angewandt auf Cluster, gelangen zum selben Ergebnis [Nishimoto98a, Nishimoto98b, Horsch98, Cuoco99, Hübsch01]: Die starke Anisotropie der Leitern, d. h. die schwache Kopplung zwischen den Leitern, die wesentlich stärkere Wechselwirkung in den Leitern, wobei die Bindung innerhalb der Sprossen wiederum stärker ist als entlang den Holmen, führt eine Sprosse (besetzt mit einem Elektron) effektiv in einen Einzelplatz mit Hubbard-artiger Coulombabstoßung über.

Was die Größen der elektronischen Wechselwirkungen angeht, herrscht weitestgehend Einigkeit, sowohl qualitativ über die Einordnung der Größe nach ($U \gg t_a > t_b > t_{xy}$) als auch quantitativ (s. Tabelle 2.3). Einzig die Werte für t_{xy} nach

Zitat	U	t_a	t_b	t_{xy}	V_a	V_b	V_{xy}
[Smolinski98]	2.8	0.38	0.17	0.012			
[Horsch98]	4.0	0.35	0.15	0.3			
[Nishimoto98b]	4.0	0.3	0.14	0.05		0.5	
[Cuoco99]	4.0	0.4	0.2	0.15	0.8	0.8	0.9
[Sa00]	2.8	0.38	0.17	0.012	0.37	0.1	0.43
[Damascelli98]		0.3	0.2				
[Atzkern01]	2.8	0.38	0.17	0.012	0.8	0.6	0.9
[Zhang02]	3.0						

Tabelle 2.3: Literaturwerte für die on-site Coulombwechselwirkung U , Hüpfintegrale t und Zwischenplatz-Coulombwechselwirkungen V (Indizes s. Abb. 2.20).

[Horsch98] und [Cuoco99] weichen deutlich ab, wofür Hübsch et al. finite-size-Effekte in den Clusterrechnungen verantwortlich machen [Hübsch01].

Experimentell wurde die elektronische Struktur der Hochtemperaturphase u. a. mittels winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARPES) [Kobayashi98b], resonanter inelastischer Röntgenstreuung (RIXS) [Zhang02], Röntgen-Absorptionsspektroskopie (XAS) [Urbach99], optischen Messungen [Damascelli00, Damascelli98, Long99, Presura00b, Presura00a, Golubchik97] (u. v. a.) und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) [Atzkern01] untersucht. Dabei wurden die theoretischen Vorhersagen im wesentlichen bestätigt. Die $O2p$ -Bänder erstrecken sich von etwa

3-8 eV Bindungsenergie und zeigen in ARPES-Messungen nur Dispersion in b-Richtung, ebenso wie die breiten (ca. 0.5-2.5 eV), aber schwachen, um 1.5 eV zentrierten Spektren der $V3d$ -Zustände (eindimensionaler Charakter). Es findet sich kein spektrales Gewicht am Fermi-niveau (Isolator). Die breite Struktur um $E_B \approx 1.5$ eV wird dem unteren Hubbard-Band zugesprochen [Kobayashi98b]. Zhang et al. [Zhang02] betrieben RIXS-Spektroskopie ohne, wie sie schreiben, die Einschränkungen der anderen Methoden, wie z. B. die der ARPES, die durch Aufladungseffekte aufgrund der stark isolierenden Probe beeinträchtigt sein könnte, jedenfalls aber nur die besetzten Zustände mißt, ebenso wie optische und EELS-Messungen, wobei letztere zudem nicht bei Impulsübertrag $q = 0$ erfolgen können. Die Autoren geben den mittels optischer Messungen nicht zugänglichen Abstand vom oberen zum unteren Hubbard-Band zu 1.56 eV an und erhalten durch eine Anpassung von Modellrechnungen an ihre Spektren für den Hubbard-Wechselwirkungsparameter $U = 3.0 \pm 0.2$ eV. Die Spektren der optischen Leitfähigkeit stimmen allesamt gut überein, gleichgültig ob sie per Kramers-Kronig-Analyse aus Absorptions-, Reflektivitäts-, Ellipsometrie- oder EELS-Messungen gewonnenen wurden: die starke Intensität oberhalb 3 eV von Übergängen aus den $O2p$ -Bändern stammend (sowohl in a- als auch in b-Richtung) und ein Absorptionsband um 1 eV, das in der a-Richtung viel intensiver ist und seinen Schwerpunkt leicht unterhalb von 1 eV hat, wohingegen in der b-Richtung die schwächer ausgeprägte Struktur etwas oberhalb von 1 eV liegt. Lediglich die Interpretation (der Herkunft) dieses 1 eV-Peaks wird kontrovers diskutiert. Zur Erklärung wurden folgende Vorschläge unterbreitet:

- (1) Phonon-unterstützte $d-d$ -Übergänge zwischen Kristallfeld-aufgespalteten Zuständen, lokalisiert auf einem V^{4+} -Platz [Golubchik97, Popova99]
- (2) Übergänge aus dem bindenden $V3d_{xy}$ -Orbital einer Sprosse in Endzustände mit d_{zx} - und d_{yz} -Charakter, ebenfalls lokalisiert auf einem V^{4+} -Platz, bzw. begrenzt auf eine Sprosse [Long99]
- (3) Übergänge zwischen Linearkombinationen von $V3d_{xy}$ -Zuständen, gebildet von je zwei V-Ionen einer Sprosse; in a-Richtung also vom bindenden zum antibindenden Orbital lokal auf derselben Sprosse, in b-Richtung von einer Sprosse zur nächsten [Smolinski98, Horsch98, Damascelli98, Damascelli00, Presura00b, Atzkern01]

Allen drei Interpretationen gemeinsam ist, daß das Absorptionsband in σ_a bei ≈ 1 eV von einer lokalisierten Anregung stammt, die nicht mit einem Ladungstransport verbunden ist. Dasselbe gilt für σ_b gemäß den Hypothesen (1) und (2), während Fall (3) Übergänge zwischen benachbarten Sprossen einer Leiter beinhaltet. Der Endzustand besteht dann aus einer leeren Sprosse und einer benachbarten doppelt besetzten Sprosse, also aus einem Elektron-Loch-Paar, das einen elektrischen Strom durch den Kristall transportieren kann. Je nachdem welcher Prozeß (1)-(3) dem ≈ 1 eV-Peak in σ_b zugrundeliegt, ist die isolierende Lücke des NaV_2O_5 entweder

- (1),(2) durch einen $O2p-V3d$ Ladungstransfer ($\gtrsim 3$ eV), oder
- (3) durch einen $V3d-V3d$ Sprosse-zu-Sprosse-Übergang (≈ 1 eV) festgelegt.

Der Vergleich mit Spektren Ca-dotierter Proben, in denen die Konzentration der V^{4+} -Ionen durch die Dotierung mit zweiwertigem Ca^{2+} erhöht wird, spricht gegen die beiden erstgenannten Annahmen [Presura00b]. Den Interpretationen (1) und (2) zufolge, die von lokalen Anregungen ausgehen, müßte die Intensität des Absorptionssignals proportional zur Anzahl der V^{4+} -Ionen sein. Beobachtet wird aber eine Abnahme der 1 eV-Peaks mit zunehmender Dotierung. Die Autoren erklären die zur Dotierung proportionale Abnahme damit, daß nur die Sprossen mit lediglich einem Elektron zum 1 eV-Peak beitragen, während eine Anregung auf Sprossen mit zwei Elektronen (mit dem durch Ca-Dotierung hinzugefügten Elektron) eine höhere Energie erfordert, weil sich dort schon Korrelationen bemerkbar machen, was die Interpretation (3) untermauert. NaV_2O_5 ist demnach ein elektrischer Isolator aufgrund des Zusammenspiels dreier Faktoren: der Kristallfeldaufspaltung, einer lokalen Hubbard-Wechselwirkung und der bindend-antibindend-Aufspaltung zweier $V3d_{xy}$ -Orbitale auf einer Sprosse, die allesamt größer sind als die Wechselwirkung zwischen Leitern (Transferintegral t_{xy}).

Neben dem eben schon erwähnten Einbringen von zusätzlichen Elektronen mittels Ca-Dotierung ist auch eine Loch-Dotierung durch Na-Fehlstellen einstellbar. In beiden Fällen stellt sich keine metallische Leitfähigkeit ein, weder bis zu einer Ca-Dotierung von 20% [Presura00b], noch bis zu einem Na-Defizit von 10% [Isobe97b, Isobe98], was mit einer (Anderson-)Lokalisierung der zusätzlichen Ladungsträger an den Störstellen begründet wird. Der magnetische Übergang wird jeweils schon mit geringen Konzentrationen unterdrückt: in $Na_{1-x}Ca_xV_2O_5$ ab 3% [Onoda99] oder 4% [Rogers00], in $Na_{1-x}V_2O_5$ ab 3% [Isobe97b, Isobe98].

2.1.4 η - $Na_xV_2O_5$

Pouchard et al. präparierten und untersuchten die η -Phase ausschließlich in polykristalliner Form, weshalb ihnen eine detaillierte Strukturbestimmung nicht möglich war [Pouchard67]. Sie konnten lediglich das Röntgendiffraktogramm (Intensitäten der Röntgenreflexe und zugehörige Netzebenenabstände) einer Pulverprobe angeben, deren Zusammensetzung sie, entsprechend ihrer Einwaage, mit $Na_{1.33}V_2O_5$ bezeichneten.

Mittlerweile gelang es zwei Arbeitsgruppen unabhängig voneinander Einkristalle zu züchten, eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen und darauf basierend mittels "bond-valence"-Rechnungen Aussagen über die Vanadiumvalenzen auf den unterschiedlichen Plätzen zu treffen [Isobe99, Millet99a]. Die Resultate der beiden Gruppen stimmen sehr gut überein. Ihren Analysen nach lautet die Formel der stöchiometrischen Verbindung $Na_9V_{14}O_{35}$, was in der Einordnung in die Reihe der Natriumvanadiumbronzen $Na_xV_2O_5$ einem Wert von $x = 9/7 \approx 1.29$ entspricht.

Die Kristallstruktur ist monoklin, Raumgruppe $P2/c$, mit den Gitterparametern $a = 15.209 \text{ \AA}$, $b = 5.036 \text{ \AA}$, $c = 20.786 \text{ \AA}$, $\beta = 109.18^\circ$, und ist in Abbildung 2.22 dargestellt. Es gibt sieben unterschiedliche Vanadiumplätze. Fünf davon (V1, V2, V3, V5, V6) befinden sich innerhalb von Sauerstoffpyramiden, die denen in V_2O_5 ähneln, allerdings etwas größer sind. So ist der kurze Vanadylabstand dieser Plätze

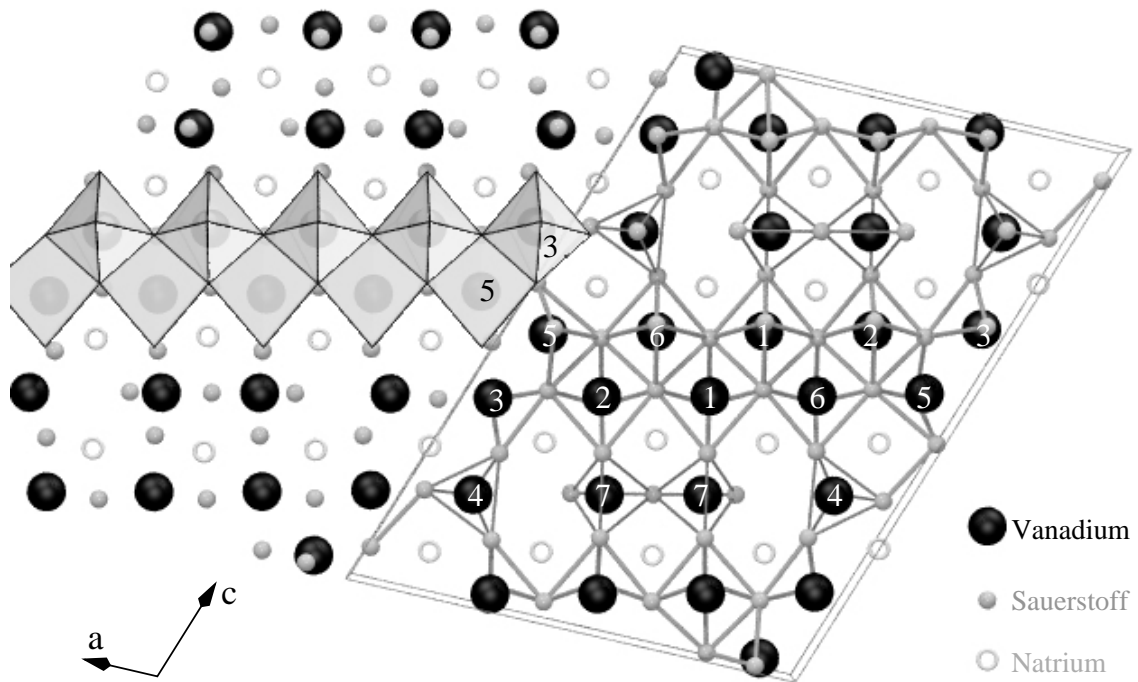


Abbildung 2.22: Kristallstruktur von $\eta\text{-Na}_{1.29}\text{V}_2\text{O}_5$ nach [Isobe99, Millet99a]. Die Zahlen bezeichnen die verschiedenen Vanadiumplätze. Zum Vergleich wurde ein Teilstück der charakteristischen Kettenpaare aus VO_5 -Pyramiden der V_2O_5 -Struktur (grau schattiert) hineinkopiert.

(mit Ausnahme von V5) $\gtrsim 1.62 \text{ \AA}$ (V_2O_5 : 1.58 \AA) und der mittlere Wert der übrigen V-O-Abstände beträgt $\approx 1.96 \text{ \AA}$ (V_2O_5 : 1.89 \AA). Die Größe der Pyramide um V5 liegt zwischen dem mittleren Wert der anderen Pyramiden der η -Bronze und der Pyramidengröße in V_2O_5 . All diese Pyramiden sind über je eine Kante mit zwei anderen Pyramiden verbunden, so daß Zickzackketten mit entgegengesetzt ausgerichteten Spitzen benachbarter Pyramiden entstehen, die den Doppelketten aus zwei benachbarten Leiterholmen entlang der b-Richtung in V_2O_5 entsprechen (s. Abb. 2.6 oder auch Abb. 2.12). Um dies zu verdeutlichen wurde ein Teil einer Kette der V_2O_5 -Struktur in Abbildung 2.22 hineinkopiert (grau schattiert). Diese Ketten verlaufen in $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$ ungefähr in der a-Richtung, sind nach fünf Paaren unterbrochen und laufen dann um zwei Pyramidenkantenlängen versetzt weiter. Die versetzt laufenden Ketten sind über Tetraeder verbunden (über Spitzen verknüpft), die die restlichen beiden Vanadiumplätze (V4, V7) umgeben. Dadurch entstehen Schichten parallel zur ac-Ebene, zwischen denen die Na-Ionen eingelagert sind.

Die Struktur von $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$ leitet sich demzufolge aus der der Muttersubstanz V_2O_5 , bestehend aus unendlich langen VO_5 -Zickzackketten, durch eine Scherung dieser Ketten ab, zusätzlich vernetzt durch VO_4 -Tetraeder. So betrachtet könnte man erwarten, daß es eine homologe Reihe weiterer verwandter Verbindungen gibt [Isobe99], abhängig von der Länge der Teilstücke, nach der die Scherung erfolgt, ähnlich der Reihe der Magnéli-Phasen $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ zwischen den "Endpunkten" V_2O_3 ($n = 2$) und VO_2 ($n = \infty$) [Brückner83].

Die "bond-valence"-Analysen liefern für die Wertigkeiten der V-Ionen auf den verschiedenen Plätzen, was schon von der Art und der Größe der Koordinationspolyeder her zu erwarten war: V4, V7 innerhalb der Tetraeder sind fünfwertig (d^0 , $S = 0$); V1, V2, V3, V6 innerhalb der meisten Pyramiden (größer als in V_2O_5) sind vierwertig (d^1 , $S = 1/2$); V5 in den Pyramiden auf den Verbindungsstellen zwischen den Doppelkettenstücken (größer als in V_2O_5 , aber kleiner als die anderen Pyramiden) sind gemischtvalent, zur Hälfte mit V^{4+} und V^{5+} besetzt, formal also 4.5+.

Keine der wenigen Veröffentlichungen zur η -Phase befaßt sich mit der elektrischen Leitfähigkeit. Gemäß den Widerstandsmessungen in dieser Arbeit ist $Na_9V_{14}O_{35}$, trotz des hohen Anteils an V^{4+} -Ionen von 9/14, ein elektrischer Isolator (s. Kap. 3.3.2).

Die magnetische Suszeptibilität weist ein Maximum bei etwa 110 K auf und fällt zu tiefen Temperaturen hin rasch ab, ein typisches Verhalten für niedrigdimensionale magnetische Systeme wie z. B. alternierende Ketten, Spinleitern, Dimer- oder Plakettensysteme [Isobe97b, Isobe99]. Die Autoren vermuten als Ursache für die verschwindende Suszeptibilität die Bildung einer Spinanregungslücke aufgrund eines Singlett-Grundzustands. Da sie den Suszeptibilitätsverlauf keiner theoretischen Beschreibung von Spinleitern oder Dimersystemen anpassen konnten und die geometrische Anordnung der magnetischen V^{4+} -Ionen auch keinem der genannten niedrigdimensionalen Systemen ähnelt, nehmen Isobe et al. einen neuen Mechanismus für die Bildung einer Spinanregungslücke an. Weiterführende Überlegungen zu den Spin-Spin-Wechselwirkungen finden sich in [Whangbo00b].

2.1.5 κ - $Na_xV_2O_5$ und $Na_2V_3O_7$

Bezüglich der κ -Phase berichten Pouchard et al., daß sie aus einer polykristallinen Probe mit einer Einwaage entsprechend dem gewünschten Produkt $Na_{1.80}V_2O_5$ spitze, nadelartige, braun-schwarze Einkristalle separieren konnten [Pouchard67]. Die Autoren führten allerdings keine komplette Röntgenstrukturanalyse hinsichtlich Raumgruppe und Atompositionen durch, sondern nur pulverdiffraktometrische Messungen an zerriebenen Einkristallen. Anhand des erhaltenen Diffraktogramms klassifizierten sie das Gitter als rhomboedrisch, bestimmten die Gitterparameter zu $a = (6.99 \pm 0.01) \text{ \AA}$ und $\alpha = (101.7 \pm 0.1)^\circ$, indizierten die beobachteten Reflexe in der hexagonalen Notation mit den Miller-Indizes $hkil$ und bezeichneten die Kristalle als κ - $Na_{1.80}V_2O_5$ entsprechend der nominellen Zusammensetzung des Ausgangsmaterials. Das Diffraktogramm mit den beobachteten Intensitäten und zugehörigen Netzebenenabstände d_{hkil} wurde als Powder Diffraction File PDF 20-1167 in eine Datenbank des Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) aufgenommen, die u. a. auch zur Identifizierung von Systemen dient, von denen keine zur Berechnung/Simulation des Diffraktogramms notwendigen Strukturdaten wie Raumgruppe und Atompositionen vorliegen [JCPDS]. Seitdem sind, soweit bekannt, keine weiteren Arbeiten zur κ -Phase erschienen.

In jüngerer Zeit wurde die Struktur von $Na_2V_3O_7$ bestimmt [Millet99b], dessen

Röntgendiffraktogramm weitgehend mit dem von Pouchard et al. der κ -Phase zugeschriebenen übereinstimmt (Abbildung 2.23). Auch die von Millet et al. angegebenen

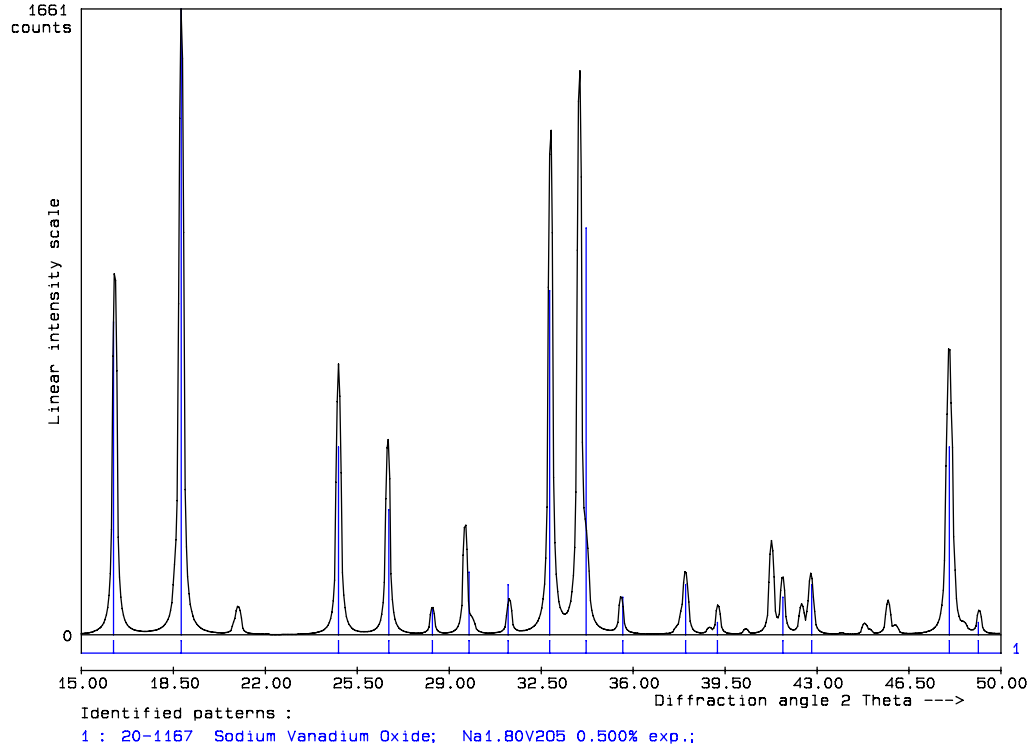


Abbildung 2.23: Anhand der Strukturdaten aus [Millet99b] und mittels Powder-Cell [Kraus99] berechnetes Diffraktogramm von $Na_2V_3O_7$. Im Vergleich dazu das in [Pouchard67] der κ -Phase zugeschriebene Muster als Referenzlinien aus [JCPDS].

Gitterparameter des gleichfalls rhomboedrischen Systems sind nahezu identisch mit den in [Pouchard67] berichteten. Die Abweichung von weniger als 0.7% übersteigt nur knapp das eingeräumte Fehlerintervall, was in einem möglichen Unterschied der Natriumstöchiometrie der Kristalle der beiden Gruppen begründet sein könnte. Zudem verwendeten Millet et al. für ihre Kristallzucht Ausgangsmaterial der Zusammensetzung $Na_{1.9}V_2O_5$ (Pouchard et al.: $Na_{1.8}V_2O_5$), und der beschriebene Habitus der Kristalle (lange schwarze Fasern) ähnelt dem in [Pouchard67] als nadelartig beschriebenen.

Diese Übereinstimmungen legen den Verdacht nahe, daß die von Pouchard et al. vermessenen Kristalle tatsächlich $Na_2V_3O_7$ -Kristalle waren, weshalb die Kristallstruktur und physikalische Eigenschaften dieser Verbindung im folgenden kurz vorgestellt werden, obwohl dieses Natriumvanadat sich von der Stöchiometrie her nicht in die Reihe der hier zum Thema gemachten Natriumvanadiumbronzen $Na_xV_2O_5$ einfügt ($Na_2V_3O_7 \hat{=} Na_{1.33}V_2O_{4.67}$).

$Na_2V_3O_7$ kristallisiert in einer rhomboedrischen Struktur mit Raumgruppe $P31c$ [Millet99b]. Die Gitterkonstanten wurden in der hexagonalen Notation zu $a_{hex} = 10.886 \text{ \AA}$ und $c_{hex} = 9.538 \text{ \AA}$ angegeben, was umgerechnet den rhomboedrischen Parametern $a_{rh} = 7.04 \text{ \AA}$, $\alpha_{hex} = 101.2^\circ$ entspricht. Abbildung 2.24 zeigt die

Kristallstruktur mit den hexagonalen Achsen und dem besonderen Merkmal dieser Verbindung, nämlich Vanadiumoxid-Nanoröhren (Abb. 2.25).

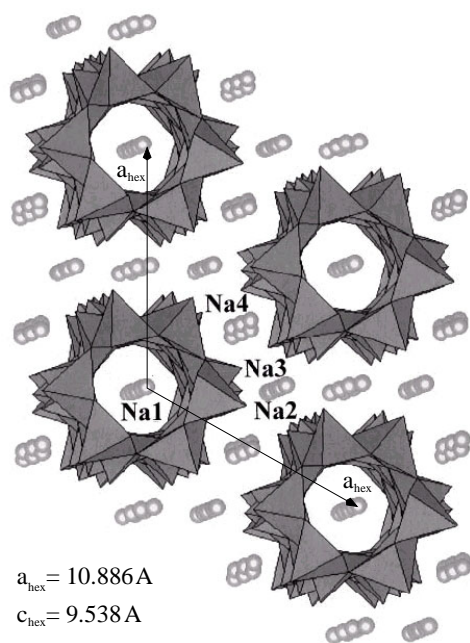


Abbildung 2.24: Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ (aus [Millet99b]).

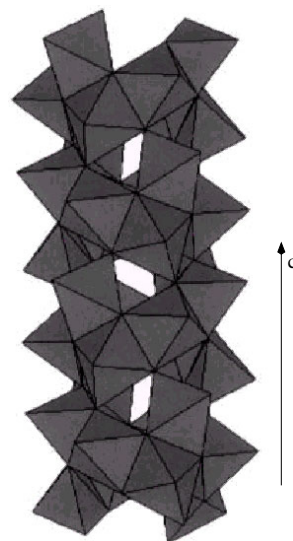


Abbildung 2.25: Röhren entlang c .

Es gibt drei verschiedene Vanadiumplätze, die jeweils von Sauerstoffpyramiden umgeben sind. Die Verknüpfung dieser Pyramiden erfolgt ganz anders als in V_2O_5 oder den anderen Bronzen $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$. Sie sind über Kanten zu Dreierreihen verbunden, die ebenfalls kantenverknüpft Streifen bilden, die wiederum über Spitzen miteinander vernetzt sind, wobei die Apizes der Pyramiden alle gleich ausgerichtet sind, wie Abbildung 2.26 deutlich macht. Diese Streifen schließen sich zu Ringen, die übereinandergestapelt Nanoröhren mit einem inneren Durchmesser von etwa 5 Å

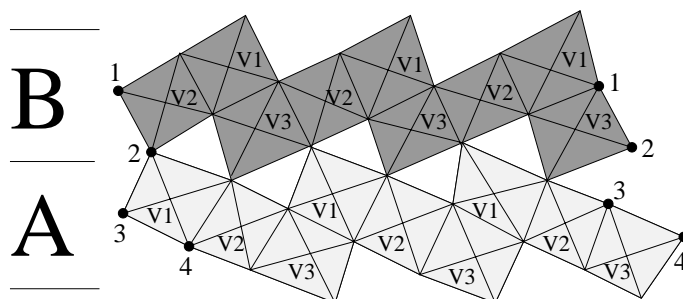


Abbildung 2.26: "Aufgerollte" Nanoröhre. Je drei kantenverknüpfte Pyramiden (um V1-3) bilden eine Reihe. Je drei dachziegelartig übereinandergeschobene Reihen bilden einen Streifen A oder B. Durch Verbinden der Punkte 1 und 2 (und damit auch 3 und 4) erhält man Ringe A und B, die übereinandergestapelt ABA... eine Röhre entlang c formen.

formen. Die Natriumionen auf den Plätzen Na2-4 befinden sich zwischen den Röhren und halten so die Röhrenstruktur zusammen, während sich die Na-Ionen der Na1-Plätze auf einer Kette innerhalb der Röhren befinden.

Da alle Vanadium-Ionen vierwertig sind und damit einen Spin von $S = 1/2$ tragen, vermuten Millet et al. aufgrund der in Abb. 2.26 verdeutlichten Ringstruktur, daß eine dreibeinige Spinleiter mit periodischen Randbedingungen in Sprossenrichtung das passende Modell bezüglich der magnetischen Eigenschaften darstellt, wonach die Bildung einer Spinanregungslücke zu erwarten wäre [Kawano97]. Dementgegen behaupten Whangbo und Koo, daß die Spin-Spin-Wechselwirkungen durch helikale gegenläufige, sich überkreuzende Spinketten zu beschreiben sind, die aber ebenfalls eine Spinanregungslücke erwarten lassen [Whangbo00a].

In Messungen der magnetischen Suszeptibilität und NMR-Messungen finden sich allerdings keine Anzeichen für eine Lücke im Spinanregungsspektrum [Gavilano02, Gavilano03]. Die magnetische Suszeptibilität folgt bei hohen Temperaturen einem Curie-Weiß-Gesetz bis herab zu etwa 100 K. Aus dem Wert der angepaßten Curie-Konstante wird geschlossen, daß alle V-Ionen mit $S = 1/2$ dazu beitragen. Unterhalb von 35 K [Gavilano02], bzw. 20 K [Gavilano03], kann die Suszeptibilität wieder durch ein Curie-Weiß-Gesetz beschrieben werden, jedoch mit einer Curie-Konstante, die um etwa eine Größenordnung kleiner ist als die im Hochtemperaturbereich. Hinter diesem Verhalten vermuten die Autoren, daß bei tiefen Temperaturen je zwei V-Ionen innerhalb eines Rings einer Röhre dimerisieren, wodurch das magnetische Moment von acht der neun V-Ionen eines Rings nicht mehr zum Signal beitragen würde, und nur ein einzelner freier Spin $1/2$ übrig bliebe.

Obwohl alle Vanadium-Ionen vierwertig sind, ist $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ ein elektrischer Isolator (s. [Gavilano02, Gavilano03] und Kap. 3.4.2). Allerdings läßt eine Abweichung von der Na-Stöchiometrie $\text{Na}_{2-x}\text{V}_3\text{O}_7$, die lt. [Millet99b] möglich sein soll, interessante Eigenschaften der Ionenleitfähigkeit erwarten, wenn die Anzahl der Na-Ionen außerhalb, besonders aber innerhalb der Röhren reduziert ist.

2.2 Probenpräparation und Charakterisierung

Ein Ziel dieser Arbeit war die zu untersuchenden Systeme als Einkristalle von hoher Qualität und genügender Größe für die jeweilige Meßmethode zu züchten. Nur an Einkristallen sind richtungsabhängige Messungen möglich, womit sich anisotrope physikalische Eigenschaften bestimmen lassen. Zudem sind Einkristalle homogener als Polykristalle bezüglich ihrer Phasenreinheit, Stöchiometrie und ihres Mikrogefüges. Polykristalle besitzen einen hohen Anteil an inneren Grenzflächen (Korngrenzen), an denen sich oft Abweichungen in der Sauerstoffstöchiometrie einstellen, oder mögliche Fremdphasen bevorzugt abscheiden. Derartige Inhomogenitäten können unter Umständen erheblichen Einfluß auf die Bestimmung physikalischer Meßgrößen des eigentlich zu untersuchenden Vollmaterials haben: Beispielsweise überdecken para- oder ferromagnetische Bereiche in einer Matrix mit unmagnetischem Grundzustand deren Eigenschaften selbst bei extremer Verdünnung. Auch die elektronischen

Transporteigenschaften von Polykristallen werden vom Beitrag der volumenbezogen geringfügigen Korngrenzen dominiert, besonders wenn halbleitende Phasen zwischen eigentlich metallischen Kristalliten deren Ohmschen Kontakt unterbinden. Aus diesen Gründen wurde hauptsächlich versucht, die zu untersuchenden Systeme als Einkristalle darzustellen. Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Polykristalle dienten überwiegend als Grundlage zur Einkristallzucht, sei es als Ausgangsmaterial für die zu züchtenden Kristalle selbst, als aufzuschmelzendes Flußmittel, oder als Nährphase zur Kristallzucht aus dem Festkörper.

Bei der Präparation von Oxiden hat oftmals der Sauerstoffpartialdruck über der Probe starken Einfluß auf den Reaktionsvorgang, auf Schmelz- oder Zersetzungstemperatur der Komponenten oder des Gemisches, oder sogar auf die Stöchiometrie des Produktes, insbesondere bei den Vanadaten, in denen das Vanadium-Ion in mehreren Oxidationsstufen auftreten kann. Zur Einstellung der Atmosphäre über den Proben (sowohl poly- als auch einkristallin) bestanden während dieser Arbeit drei Möglichkeiten:

- *in oxidierender Atmosphäre*, d. h. die Probe befindet sich in direktem Kontakt mit *Luft* (offenes System), der Sauerstoffpartialdruck beträgt $p_{O_2} \approx 0.2$ bar
- *im abgeschlossenen System*, d. h. die Quarzampulle mit der darin befindlichen Probe wird *evakuiert* ($p_{ges} \approx 10^{-5}$ mbar) und zugeschmolzen, der Sauerstoffpartialdruck wird durch die Einwaage oder einen beigelegten Puffer eingestellt
- *in reduzierender Atmosphäre*, d. h. am Ort der Probe wird permanent *gepumpt*, von der Probe eventuell abgegebener Sauerstoff wird sofort abgeführt

Alle Proben wurden nach der Herstellung mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie auf Phasenreinheit geprüft. Da das Beugungsdiagramm (unter bestimmten Beugungswinkeln θ auftretende Streureflexe) für jede kristalline Substanz nach der Bragg-Bedingung $2d_{hkl}\sin(\theta) = \lambda$ charakteristisch ist, kann die Identifizierung unbekannter Phasen durch Vergleich mit vorhandenen Röntgendatenbeständen erfolgen. Bei Kenntnis aller Strukturdaten einer Substanz wie Gitterkonstanten, Symmetrie und Atompositionen kann, mit entsprechender Software, das Beugungsdiagramm berechnet werden. Darüber hinaus ist es somit möglich, durch Vergleich mit dem gemessenen Diffraktogramm und Anpassung an die Meßdaten, die Gitterparameter der untersuchten Probe zu ermitteln. Von Einkristallen wurden zusätzlich Laue-Beugungsbilder aufgenommen um zum einen die Orientierung der Kristalle durch Vergleich mit computersimulierten Beugungsmustern herauszufinden, zum anderen um anhand der Schärfe der einzelnen Laue-Reflexe die Qualität der Kristalle beurteilen zu können.

Desweiteren bestand die Möglichkeit am Rasterelektronenmikroskop (REM) des Lehrstuhls mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenz-Analyse (EDX) zu klären, ob etwa eine gewünschte Dotierung geglückt und homogen erfolgt ist, oder ob gar unerwünschterweise Fremdatome in nachweisbarer Menge vorhanden sind. Minimale Unterschiede im Sauerstoffgehalt oder in der Natriumkonzentration innerhalb einer

Phase, die bereits eine starke Auswirkung auf die Transportgrößen oder den Magnetismus haben können, konnten mittels EDX allerdings nicht aufgelöst werden, dazu ist diese Methode nicht empfindlich genug. Erschwerend kommt hinzu, daß die Peaks der leichten Elemente Sauerstoff und Natrium im niederenergetischen Bereich des EDX-Spektrums liegen, wo der Untergrund nur unzureichend zu modellieren ist und eine quantitative Analyse in ausreichender Genauigkeit unmöglich macht.

Zur Überprüfung der Homogenität oder der Stöchiometrie wurden auch Messungen der magnetischen Suszeptibilität und des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur herangezogen. Die Schärfe der Übergänge oder Verschiebungen in der Übergangstemperatur sind beispielsweise Indikatoren für die Qualität oder Stöchiometrie der Kristalle. Mittels Suszeptibilitätsmessungen können magnetische Verunreinigungen detektiert werden, die weit unterhalb der Nachweisgrenze anderer Verfahren, etwa der Röntgendiffraktometrie, liegen, z. B. durch das Einsetzen magnetischer Ordnung der Fremdphase, oder durch das Auftreten eines Curie-Beitrags bei tiefen Temperaturen, obwohl die eigentliche Probe einen unmagnetischen Grundzustand besitzt.

Diesbezüglich waren auch Meßmethoden der Arbeitsgruppen hilfreich, denen im Rahmen von Zusammenarbeiten Proben übergeben wurden, allen voran die in der Arbeitsgruppe um Prof. Loidl praktizierte ESR, die die reine Spinsuszeptibilität mißt und u. U. das Signal einer Fremdphase von dem der Probe unterschieden kann, im Gegensatz zur Messung des gesamten magnetischen Moments im SQUID-Magnetometer.

2.2.1 Experimentelles

Im folgenden werden die experimentellen Voraussetzungen der eingesetzten Präparationsverfahren, der Methoden zur Überprüfung der Qualität der Proben, sowie auch für darüber hinausgehende Messungen der physikalischen Eigenschaften wie Thermokraft, elektrischer Widerstand und magnetische Suszeptibilität unter Druck vorgestellt.

Probenpräparation

Die Ausgangssubstanzen (hauptsächlich Oxidpulver, ggf. Carbonate) wurden hochrein von verschiedenen Herstellern bezogen, oder, falls kommerziell nicht erhältlich, aus verfügbaren Verbindungen synthetisiert. Danach wurden die Pulver stöchiometrisch eingewogen und mechanisch im Achatmörser vermischt, anschließend zu Tabletten oder zu quaderförmigen Stäben gepreßt und dann in Quarzampullen eingebracht. Im Falle der Züchtung von Einkristallen aus der Schmelze wurden die Preßlinge dazu in Platinschiffchen der Abmessungen $9 \times 9 \times 60 \text{ mm}^3$ plaziert. Die Verwendung von Preßlingen wurde dabei einer losen Schüttung des Pulvers vorgezogen, weil erstens durch die Kompaktierung ein höherer Füllgrad erreicht werden und zweitens kein Pulver an die Quarzwand gelangen kann, die sonst heftig mit dem enthaltenen Natrium reagieren würde. Auch bei der Präparation von Polykristallen wurden die Preßlinge meist in Platinfolie oder -schiffchen plaziert, um eine Reaktion

mit der Ampullenwand zu vermeiden.

Sollte der Versuch unter dem Sauerstoffpartialdruck stattfinden, der sich entsprechend der Einwaage und der eingeregelter Temperatur einstellt, so wurde die Probenampulle an einem Pumpstand mit einer Turbomolekularpumpe bis auf einen Druck von etwa $p_{ges} \approx 10^{-5}$ mbar evakuiert und dort mit Hilfe eines H_2/O_2 -Brenners gasdicht zugeschmolzen. Andernfalls wurde die Ampulle offen in ein größeres Quarzrohr gelegt, das dem Schutz des Ofens dient, falls die Probenampulle brechen sollte. Zudem kann dessen offenes Ende mit einem Flansch versehen werden, was ein Evakuieren des gesamten Probenraumes ermöglicht. Dafür wurde eine Diffusionspumpe verwendet mit der ein Enddruck von ungefähr $p_{ges} \approx 10^{-4}$ mbar permanent über der Probe erreicht werden konnte. Für Versuche an Luft wurde das offene Quarzrohr mit einem Verschluß versehen, der zwar Luftaustausch zuläßt, aber störende konvektionsbedingte Luftströmungen abschwächt.

Zur Durchführung der Reaktion, bzw. des Schmelzversuches, standen mehrere kommerziell erworbene horizontale Rohröfen zur Verfügung (Abb. 2.27). Diese be-

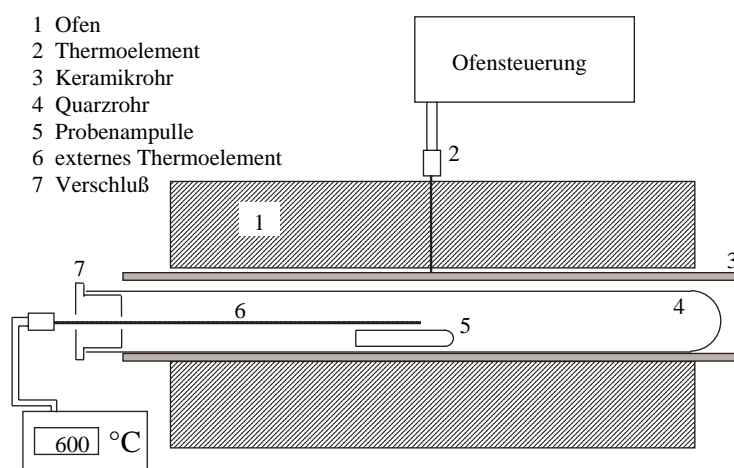


Abbildung 2.27: Skizze eines horizontalen Rohrrofens mit nur einer Heizzone.

stehen in der einfachsten Ausführung aus einem mit Widerstandsdraht umwickelten Keramikrohr (Al_2O_3 -Sinterkeramik, Korund), das nach außen von einem Metallmantel umschlossen ist. Zwischen dem Keramikrohr und dem Metallmantel befindet sich Steinwolle zur Isolation. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Steuergerät, an dem ein Thermoelement angeschlossen ist, das sich in Rohrmitte an der Außenwand des Rohres befindet. Zur Überprüfung der Temperatur am Probenort wurde vor Versuchsbeginn die Temperaturverteilung im Ofeninneren mittels eines externen Ni/Ni-Cr-Thermoelements manuell nachgemessen. Außer den eben geschilderten Öfen mit nur einer Heizzone wurden auch welche mit zehn Zonen verwendet, bei denen jede Zone separat geregelt werden kann, wodurch sich speziell angepaßte Temperaturprofile einstellen lassen.

Desweiteren kam auch ein vertikaler Graphitofen zum Einsatz, speziell für die Einkristallzucht aus der Schmelze in stark reduzierender Atmosphäre. Die experimentelle Anordnung dazu ist in Abbildung 2.28 dargestellt:

Der Ofen besteht aus einem zylindrischen Vakuumbehälter aus doppelwandigem Stahl. Durch dieses Metallgehäuse wird Kühlwasser geleitet. Zusätzlich ist die innere Ofenwand mit Isolationsmaterial (Graphitfasermodule) ausgekleidet um sie vor der Wärmestrahlung der Heizwendel zu schützen. Durch den Mantel sind zwei Stromdurchführungen montiert. Das Heizelement ist aus hochreinem Graphit gedreht, mäanderförmig gefräst und bildet somit eine zylinderförmige Heizzone mit Höhe $h \approx 150$ mm und Durchmesser $\varnothing \approx 60$ mm. Geregelt wird auf ein Thermoelement, das zentrisch von unten durch das Gehäuse vakuumdicht durchgeführt wird und im Heizraum bis unter den Tiegel

reicht. Durch diese Anordnung registriert das Thermoelement, das in nur geringem thermischen Kontakt zur Probe steht, meist eine tiefere Temperatur als die der Schmelze (oder zumindest deren Oberfläche), weil die Heizleistung von oben per Wärmestrahlung erfolgt und das Thermoelement von dem Tiegel abgeschattet wird. Dieser Umstand, daß die Regeltemperatur nicht genau der der Probe entspricht, stellte für die Kristallzucht aus der Schmelze keinen großen Nachteil dar, weil auf den zentrisch im Deckel durchgeführten Flansch ein Sichtfenster angebracht wurde, durch das optisch verfolgt werden konnte, ab welcher Regeltemperatur die Probe aufzuschmelzen begann. Beschickt wird der Ofen von oben durch den aufklappbaren und wieder vakuumdicht verschließbaren Deckel. Für Schmelzversuche wurden SIGRADUR⁶-Tiegel verwendet, die mit Abmessungen von $h \approx 15$ mm und Durchmesser $\varnothing \approx 25$ mm ein größeres Volumen für die Schmelze bieten als die Platinschiffchen, die bei den horizontalen Rohröfen benötigt werden. Der Ofen wurde unter Vakuum betrieben um eine Zerstörung des Graphitheizelementes durch Oxidation zu vermeiden. Als Pumpe wurde wie im Falle der Kristallzucht unter reduzierender Atmosphäre im Quarzrohr eine Diffusionspumpe verwendet. Allerdings ist im Vergleich dazu im Graphitofen von einer stärkeren Reduktionswirkung auszugehen, weil die Pumpstrecke hierbei kürzer und deren Querschnitt größer ist, was zu einer höheren Pumpleistung führt. Weil der Graphitofen auch noch eine höhere Dichtigkeit als ein mit Flansch versehenes Quarzrohr aufweist, ist der darin erreichbare Enddruck mit $p_{ges} \approx 10^{-5}$ mbar um etwa eine Größenordnung geringer als im Quarzrohr. Darüber hinaus wird im Graphitofen der Sauerstoffpartialdruck noch stärker abgesenkt, weil

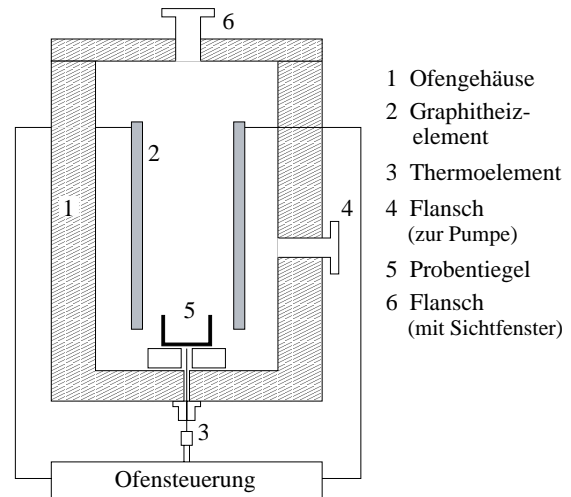


Abbildung 2.28: Skizze des vertikalen Graphitofens.

⁶SIGRADUR ist ein glasartiger Kohlenstoff mit keramischen Werkstoffeigenschaften

das Graphit bei hohen Temperaturen wie eine zusätzliche Pumpe für O_2 wirkt.

Die Sintertemperaturen für die dargestellten Polykristalle wurden typischerweise zwischen 500°C und 600°C gewählt, um unterhalb sowohl der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur des gewünschten Produkts als auch der Schmelztemperatur der Ausgangsmaterialien zu bleiben. Typische Starttemperaturen für Schmelzversuche lagen zwischen 700°C und 800°C , von denen an dann mit Raten zwischen $1\text{--}5^\circ\text{C/h}$ durch den Erstarrungspunkt abgekühlt wurde, was Züchtungsdauern von ein bis zwei Wochen erfordert. Der Zeitraum für die diffusionsbestimmte Festkörperreaktion wurde wegen der relativ niedrigen Temperaturen im Bereich von einigen Tagen angesetzt. Ab dann wird eine weitere Homogenisierung besser durch eine erneute mechanische Durchmischung erreicht (Wiederholung des Präparationsschrittes), als durch eine längere Temperaturzeit.

Detaillierte Angaben zu Bezugsquellen der Ausgangssubstanzen und Quarzmaterialien, sowie deren Reinheit, zu den einzelnen Präparationsschritten, zur Art der verwendeten Öfen und deren Hersteller sind in [Obermeier96] nachzulesen.

Charakterisierung

Zur Untersuchung der poly- oder einkristallinen Proben bezüglich ihrer Zusammensetzung, Einkristallinität und der Bestimmung ihrer Gitterparameter standen an röntgenographischen Methoden die Pulverdiffraktometrie und das Laue-Verfahren bei Raumtemperatur zur Verfügung.

Für die Pulverdiffraktometrie wurden die Proben per Hand im Mörser zermahlen und auf eine Glasunterlage aufgebracht. Bei manchen Proben wurde als interner Eichstandard Si-Pulver dazugemischt. Im verwendeten Diffraktometer SIEMENS D5000 werden die Streureflexe einer mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$) beleuchteten Probe unter variierenden Einstrahlwinkeln θ in Bragg-Brentano-Geometrie mit einem Zählrohr detektiert. Da das Beugungsdiagramm für jede Substanz charakteristisch ist, kann die Identifizierung der Phasen in der Probe durch Vergleich mit vorhandenen Röntgendatenbeständen erfolgen. Sind keine Kristallstrukturdaten einer Phase bekannt, so ist man auf das sog. Powder Diffraction File (PDF) einer Substanz angewiesen, welches die d_{hkl} -Werte und die dazugehörigen Intensitäten beinhaltet. Die PDFs werden vom Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) gesammelt und sind tabellarisch in Buchform oder auch elektronisch verfügbar [JCPDS]. Der Vergleich beschränkt sich dann auf das Übereinanderlegen des gemessenen Beugungsdiagramms mit dem Muster des PDFs. Liegen dagegen sämtliche Strukturdaten wie Gitterkonstanten, Symmetrie und Atompositionen vor, so kann das zugehörige Beugungsdiagramm berechnet und durch Variation der Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an das gemessene angepaßt werden. Dafür wurde das Programm "PowderCell" eingesetzt [Kraus99]. Die verfeinerbaren Parameter sind in erster Linie die Gitterkonstanten unter Berücksichtigung zusätzlicher Parameter von Proben- und Präparationseffekten (es werden z. B. in gewissem Umfang Textureffekte berücksichtigt) und globalen, gerätespezifischen Ge-

gebenheiten. Aus der Lage der Strukturreflexe werden mittels der Bragg-Gleichung die Gitterkonstanten des Kristalls berechnet.

Leider verfügt "PowderCell" nur über symmetrische Profelfunktionen, die bloß einen Teil aller Ursachen für die Verbreiterung der Röntgenpeaks modellieren können (Kristallitgröße, Verspannungen, Blendenöffnung), nicht aber die Einflüsse, die zu einer Asymmetrie der besonders bei kleinen Beugungswinkeln gemessenen Reflexprofile führen, wie z. B. die axiale Divergenz des Röntgenstrahls oder die Flachheit und die Ausdehnung des Röntgenpräparats, das den Fokussierkreis des Goniometers nur tangiert, sich aber nicht mit derselben Krümmung anschmiegt. Dadurch erhält man bei der Strukturverfeinerung zwar nicht so kleine R(esidual)-Werte wie mit komplexeren Rietveld-Programmen, und die Differenzdarstellung zwischen gemessenen und berechneten Intensitäten schmiegt sich im Bereich asymmetrischer Peaks nicht sehr gut an die Nulllinie an, wie in Abbildung 2.29 gezeigt. Aber die derart mit

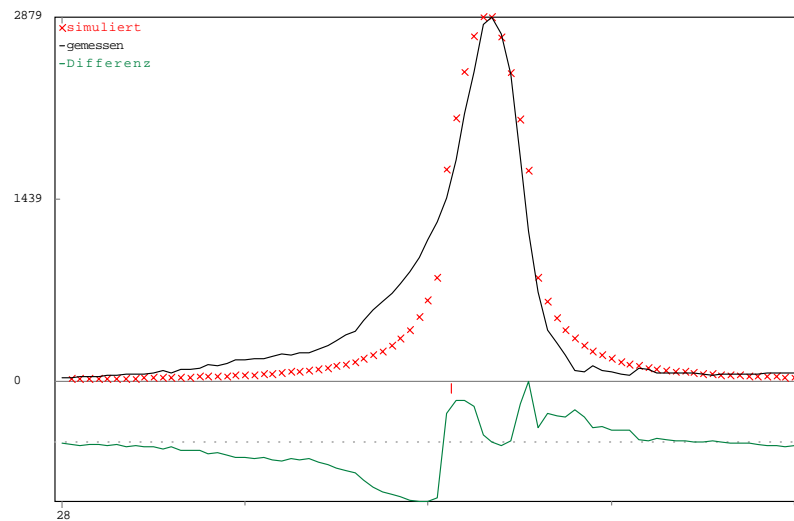


Abbildung 2.29: Silizium-(111)-Röntgenpeak. Das verwendete Simulationsprogramm berücksichtigt nicht die hauptsächlich durch das Gerät verursachte Asymmetrie.

"PowderCell" ermittelten Peakpositionen stimmten im Rahmen der Präzision der Röntgenanlage mit den Positionen überein, die auch von der zum SIEMENS-Gerät zugehörigen Software per Analyse der Ableitungen der Peakprofile berechnet und ausgegeben wurden. Die relative Genauigkeit der so bestimmten Gitterkonstanten liegt bei etwa 0.05%.

Laue-Aufnahmen von Einkristallen wurden mit einem PW1830-Röntgengenerator und einer darauf aufgesetzten Laue-Kamera der Firma PHILIPS in Rückstreugeometrie angefertigt. Sie dienten zum einen zur Einschätzung der Qualität der Kristalle (Einkristallinität \leftrightarrow Verzwillingung) und zum anderen zur Bestimmung der Orientierung eines Kristalls. Dazu wurde im Computerprogramm "LaueX" [Soyer96], das Laue-Diagramme entsprechend eingestellter Geometrien simuliert, solange die vorgegebene Orientierung variiert, bis das daraus errechnete Beugungsmuster mit dem aufgenommenen Laue-Bild zur Deckung gebracht werden konnte.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Temperatur (maximaler Bereich: 2 K bis 400 K) und unter Normaldruck erfolgten in einem SQUID-Magnetometer (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS7 der Firma Quantum-Design, in dem die statische Magnetisierung M bei konstanten angelegten Feldern gemessen wird. Die Flußdichte wurde möglichst klein gehalten (typischerweise zwischen 100 G und 1000 G), so daß das Magnetfeld nur eine geringe Störung des Systems darstellt (zumindest für die hier untersuchten Proben) und man von einem linearen Zusammenhang zwischen Magnetisierung M und äußerem Feld B ausgehen kann: $M \sim \chi_{DC} B$, wonach dann die statische Suszeptibilität χ_{DC} als Quotient aus der gemessenen Magnetisierung und dem angelegten Feld berechnet wurde. Magnetisierungsmessungen als Funktion des Magnetfeldes bei fester Temperatur konnten mit diesem Gerät bis zu 70 kG durchgeführt werden.

Messungen der Wechselfeld-Suszeptibilität χ_{AC} wurden in einer selbstgebauten Mutual Inductance Bridge (MIB) ausgeführt [Ciesla02]. Dabei handelt es sich um eine mit Wechselstrom betriebene Primärspule (Erregerspule), die coaxial um eine Sekundärspule (Aufnehmerspule) gewickelt ist. Die Sekundärspule wiederum besteht aus einem astatisch gewickelten Spulenpaar (Proben- und Referenzspule), so daß sich die vom magnetischen Wechselfeld der Primärspule in beiden Hälften induzierten Spannungen idealerweise gerade aufheben. Bringt man in eine Hälfte der Sekundärspule eine Probe, so wird sie vom Wechselfeld der Primärspule magnetisiert und induziert ihrerseits in die Sekundärspule eine Spannung, die mittels Lock-In-Technik detektiert wurde. Das zum Erregerstrom um 90° phasenverschobene Signal ist dann proportional zur Amplitude I_0 des Erregerstroms, zu seiner Frequenz ω und zur Ableitung der Magnetisierung der Probe nach dem Magnetfeld $\frac{\partial M}{\partial B} =: \chi_{AC}$, was der Definition der magnetischen Suszeptibilität entspricht. Die Frequenz des Erregerstroms wurde typischerweise zu 1 kHz und seine Amplitude zu 1 mA gewählt, was in der realisierten Spulengeometrie eine Amplitude des Erregerfeldes von etwa 1 G bewirkte.

Die MIB besitzt eine um Größenordnungen geringere Empfindlichkeit und wegen des unvermeidlichen Untergrundsignals, das hauptsächlich auf der nicht perfekten Kompensation der Sekundärspule beruht, auch eine wesentlich geringere Auflösung als ein SQUID-Magnetometer. Ihr Vorteil dagegen ist, daß man sie so klein konstruieren kann (hier: $l \approx 12$ mm, $\varnothing_{\text{außen}} < 4$ mm, $\varnothing_{\text{innen}} = 2$ mm), daß sie in der vorhandenen Druckzelle (s. u.) Platz findet und man dadurch die magnetische Suszeptibilität χ_{AC} druckabhängig bis zu 2 GPa messen kann.

Vorbereitend zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands wurden die Proben in Stäbchenform gesägt und/oder geschliffen. Dies dient zum einen einer möglichst guten Abschätzung des Geometriefaktors, zum anderen der Minimierung des Kontaktwiderstands der Probe zu den metallischen Zuleitungen. Die Widerstandsmessung selbst erfolgte im Falle der bei hohen Temperaturen in b-Richtung metallischen β -Bronze in Vierpunkt-Kontaktierung mit einer DC-Methode (mit Umpolen zur Eliminierung von Offsetspannungen). Die den Proben aufgeprägte Stromstärke betrug typischerweise 100 μ A.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Kontaktierung verwendet um die Probleme bei Messungen stark anisotroper Leitfähigkeiten niedrigdimensionaler Systeme zu bewältigen und möglichst nur den Widerstand in b-Richtung zu erfassen, ohne störende (hochohmige) Anteile aus Richtungen senkrecht dazu [Ciesla02]. Dazu wurden auf eine Fläche eines stäbchenförmigen Kristalls entlang der b-Richtung vier Goldkontakte "strichförmig" senkrecht zu b aufgedampft und darauf jeweils 40 μm -dicke Platindrähtchen mit Silberepoxid fixiert (s. Abb. 2.30). "Strichförmig" soll im Gegen-

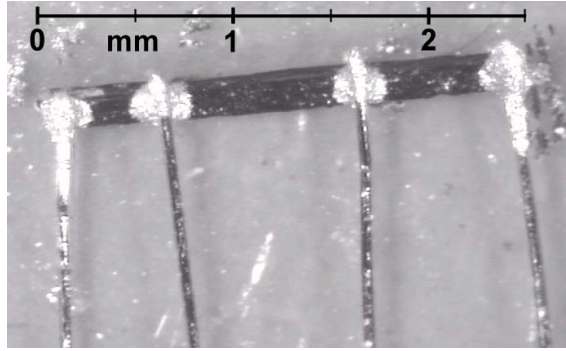


Abbildung 2.30: Vierpunkt-Kontaktierung eines $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ -Einkristalls.

satz zu "punktförmig" ausdrücken, daß Kontakte angestrebt wurden, die sich über die gesamte Breite der Fläche erstrecken sollten.

Wenn der Widerstand der Probe gegenüber dem Innenwiderstand des Voltmeters nicht mehr zu vernachlässigen ist (bei der β -Bronze jenseits des Metall-Isolator-Übergangs, bei den anderen Natriumvanadaten schon wenig unterhalb Raumtemperatur), dann wird die Vierpunkt-Messung verfälscht. Man geht deshalb zu einer Zweipunkt-Methode über (ebenfalls mit Umpolen), zumal dann die Zuleitungs- und Kontaktwiderstände im Vergleich zum Probenwiderstand vernachlässigbar klein sind. Der Zweipunkt-Widerstand wurde ermittelt, indem eine konstante Spannung angelegt (typischerweise zwischen 1 V und 10 V) und dann der durch die Probe fließende Strom gemessen wurde. Verwendet man dazu einfach abgeschirmte Leitungen, so stellen sich bei weiterer Zunahme des Probenwiderstands Probleme durch Leckströme und parasitäre Kapazitäten ein, die anhand von Abbildung 2.31a) erläutert werden.

Wenn der Probenwiderstand nicht mehr sehr klein ist gegenüber dem Isolationswiderstand R_{iso} des Meßaufbaus (typischerweise $10^{12}\text{-}10^{15} \Omega$), so fließt nicht mehr der gesamte mit dem Amperemeter gemessene Strom I durch die Probe, sondern auch über die Isolation o. ä. "Lecks" zur Erde ab, was den (per Ohmschen Gesetz) berechneten Widerstandswert der Probe verfälscht. Zudem muß die Kapazität C_{iso} , die die Zuleitung gegenüber der Abschirmung (Erde) bildet, über den Probenwiderstand aufgeladen werden. Da für jeden Meßpunkt einmal umgepolt wird (zur Eliminierung von Offsetspannungen), kann die Einstellzeit, die abgewartet werden muß, bis sich ein stationärer Strom eingestellt hat, untragbar lange werden. So beträgt die Zeitkonstante $\tau = RC_{iso}$ beispielsweise bei einem Widerstand von $R = 1 \text{ T}\Omega$ und einer für elektrische Leitungen typischen Kapazität von $C_{iso} = 100 \text{ pF}$ bereits $\tau = 100 \text{ s}$,

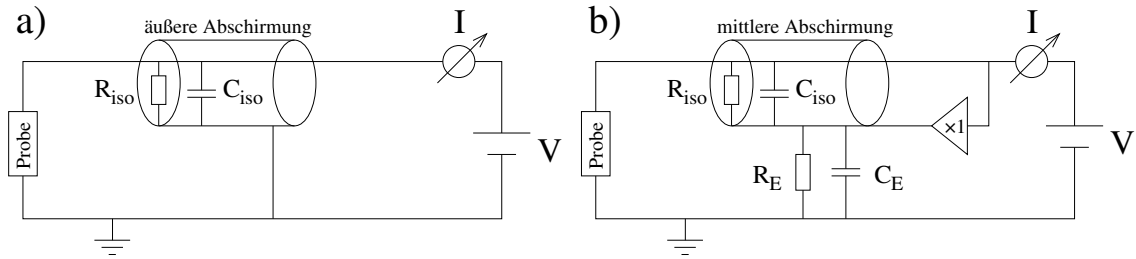


Abbildung 2.31: Prinzipieller Aufbau einer Zweipunkt-Widerstandsmessung: a) mit einfach abgeschirmten Leitungen und b) mit Triax-Verkabelung, wobei die mittlere Abschirmung mit dem hohen Potential mitgeführt wird.

wobei noch 4-5 Zeitkonstanten abgewartet werden müssen, bis die Stromstärke 99% des Endwertes erreicht hat.

Zur Vermeidung dieser Probleme wurde der für die temperaturabhängigen Messungen verwendete Kryostat mit einer ununterbrochenen triaxialen Leitungsführung bis zum Probenort versehen. Zusätzlich wurde ein spezieller Probenhalter für diese Art von Zweipunkt-Messungen bis zu höchsten Widerständen konstruiert (im folgenden Hochohm-Probenhalter genannt), der es u. a. ermöglicht, daß die Triaxverkabelung erst direkt an der Probe endet. Als Spannungsquelle und Amperemeter wurde ein KEITHLEY-6517A-Elektrometer benutzt, das außerdem in der Lage ist, die mittlere Abschirmung der Triaxleitung über einen $\times 1$ -Verstärker auf der an der Probe angelegten Spannung mitzuführen (typischerweise zwischen 1 V und 10 V), s. Abbildung 2.31b). Da jetzt keine Potentialdifferenz zwischen dem zur Probe führenden Innenleiter und der mittleren Abschirmung des Triaxkabels besteht, fließt kein Strom mehr über R_{iso} ab, der gesamte mit dem Amperemeter gemessenen Strom I fließt durch die Probe, deren Widerstand nun zuverlässig bestimmt werden kann. Der Leckstrom von der mittleren Abschirmung zur äußeren Abschirmung (Erddung) über R_E wird vom $\times 1$ -Verstärker geliefert. Außerdem verringert sich die Einstellzeit erheblich, weil die Kapazität C_{iso} im Idealfall gar nicht mehr aufgeladen werden muß (wegen der bis zur Probe durchgehenden Triaxverkabelung und der Potentialmitführung), zumindest aber drastisch reduziert wird. Mit diesem Aufbau sind Widerstandsmessungen bis zu $10^{14} \Omega$ möglich. Bei einem derart hohen Widerstand sind in diesem Aufbau etwa 30 s für das Erreichen eines stabilen Stromstärkewertes nötig, was auf eine Zeitkonstante von ungefähr $\tau = 7 \text{ s}$ schließen läßt, woraus man die aufzuladende Kapazität als kleiner 0.1 pF abschätzen kann.

Der eigens konstruierte Hochohm-Probenhalter besteht aus einem Kupferstück, das einen elektrischen Pol der Probenkontaktierung darstellt, auf Erddpotential liegt und an den temperaturgeregelten Kupferblock des Kryostaten fest angeschraubt wird um eine gute thermische Ankopplung zu gewährleisten. Auf dem Probenhalter befindet sich ein federnder CuBe-Streifen, der, über eine Stellschraube dosiert, den zweiten elektrischen Pol, der auf dem hohen Potential der Spannungsquelle liegt, sanft auf die Probe drückt. Zwischen diesem Pol und dem CuBe-Streifen befindet sich, jeweils durch Kaptonfolie elektrisch isoliert, ein Kupferplättchen, das mit der mittleren Abschirmung des Triaxkabels verbunden ist und diesen zweiten mit der

Probe verbundenen Pol flächig überdeckt. Somit ist der Kontakt, der auf hohem Potential liegt, bis zur Probe vom mitgeführten Potential umgeben und wird dadurch vom Erdpotential abgeschirmt.

Die stäbchenförmigen Proben werden an den Stirnseiten mit Leitsilber bedeckt und mittels der Stellschraube und des CuBe-Streifens im Probenhalter festgeklemmt, wodurch ein guter thermischer und elektrischer Kontakt bewerkstelligt wird. Zur Überprüfung, daß damit Ohmsche Kontakte realisiert wurden und nicht etwa gleichrichtende Schottky-Kontakte, wie sie bei Metall-Halbleiter-Kontakten durchaus auftreten können, wurden U - I -Kennlinien aufgenommen, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen. Diese waren linear bis zu Spannungen, ab denen die Heizleistung $P = U^2/R$ zu einer Eigenerwärmung führte, die nicht mehr ausreichend abgeführt werden konnte.

Die Messungen der Thermokraft erfolgten mittels eines in Analogie zu Widerstandsmessungen als Zweipunkt-Methode mit Umpolen zu bezeichnenden Verfahrens. Dabei wurde die Probe zwischen zwei Kupferstäbe eingespannt, über die sowohl der Wärmestrom fließt als auch die Thermospannung abgegriffen wird. Auf jeden Kupferstab ist ein Widerstandsheizdraht gewickelt. Es wird abwechselnd eine Kupferzuleitung beheizt um der Probe einen Wärmestrom aufzuprägen, der beim Heizerwechsel umgepolt wird. Die zur Bestimmung der Temperaturdifferenz verwendeten Thermoelemente, die sich idealerweise möglichst genau an den beiden Kontaktstellen zwischen Kupfer und Probe befinden sollten, sind aus technischen Gründen jedoch jeweils auf der Kupferseite der Kontakte angebracht. Mit der gewählten Heizleistung stellte sich bei den untersuchten Natriumvanadiumbronzen eine Temperaturdifferenz von typischerweise 0.1-0.3 K ein.

Zu der aus dem Quotienten $\Delta U/\Delta T$ gewonnenen Differenzthermokraft ($S_{Probe} - S_{Zuleitung}$) muß noch die aus Eichmessungen ermittelte Thermokraft der Zuleitungen (im wesentlichen S_{Cu}) addiert werden, die aber im Vergleich zur Thermokraft der untersuchten Natriumvanadate ($> 100 \mu\text{V/K}$) kaum einen Prozentanteil ausmacht und damit kleiner ist als die Unsicherheit, die durch den Fehler in der Bestimmung der Temperatur- und Spannungsdifferenz hervorgerufen wird, und zu etwas weniger als 10% abgeschätzt wird.

Messungen bei tiefen Temperaturen waren nur möglich, solange die Probe noch nicht zu stark isolierend war, weil sonst Aufladungseffekte zunehmend störenden Einfluß auf die Spannungsmessung gewinnen, die vermutlich auf Leckströme aus dem Eingang des Voltmeters zurückzuführen sind.

Eine genauere Beschreibung des experimentellen Aufbaus zur Messung der Thermokraft ist in [Gerstmeier97] nachzulesen.

Für temperaturabhängige Messungen wurde ein Kryostat eingesetzt, der im Rahmen einer Diplomarbeit konstruiert und von der feinmechanischen Werkstatt gebaut wurde [Gerstmeier97]. Er ist sowohl mit flüssigem Stickstoff als auch mit flüssigem Helium als Kühlmittel einsetzbar und zeigt über einen großen Temperaturbereich ($1.6 \text{ K} < T < 380 \text{ K}$) ein gutes Regelverhalten. Die Thermometrie erfolgt mit einem RhFe-Widerstandsthermometer. Im evakuierten Probenraum, der auch genügend Platz für den Einbau von Druckzellen bietet, befindet sich ein temperaturgeregelter

Kupferblock, der mit einem M6-Gewinde versehen ist, an dem sämtliche zur Verfügung stehenden Standard-Widerstands-, Hochohm- und Thermokraft-Probenhalter oder Druckzellen angeschraubt werden können.

Messungen unter Druck

Durch das Anlegen von äußerem Druck werden in erster Linie die Gitterparameter des zu untersuchenden Kristalls verändert, was sich bei den hier vorgestellten niedrigdimensionalen Systemen vornehmlich auf die Größe der Anisotropie auswirkt. Im Gegensatz zur chemischen Dotierung oder Substitution, die ebenfalls die Gitterparameter beeinflusst ("chemischer" oder "innerer" Druck), aber zusätzlich noch die Ladungsträgerdichte, die Bandfüllung und die Störstellenkonzentration ändert, kann der äußere Druck an ein und derselben Probe angelegt und zudem kontinuierlich variiert werden. Von einer Änderung der Gitterparameter erwartet man eine damit einhergehende Änderung der Wechselwirkungen zwischen den niedrigdimensionalen Strukturelementen (Ketten, Leitern, Schichten u. ä.), aus denen die Systeme aufgebaut sind, und folglich eine Variation der Anisotropie als Verhältnis der Kopplung innerhalb dieser Strukturelemente zur Kopplung zwischen ihnen.

Somit bietet die Anwendung äußeren Drucks letztendlich die Möglichkeit die Dimensionalität eines Systems abzuwandeln und daraus den Einfluß der Dimensionalität auf die physikalischen Eigenschaften, speziell auf die Phasenübergänge, zu studieren und so Aufschluß über die zugrundeliegende elektronische Struktur zu erlangen.

Druckabhängige Messungen wurden in einer Zylinderdruckzelle durchgeführt, deren Mantel aus einer ausscheidungsgehärteten CuBe-Legierung besteht. Die darin befindliche 6 mm-Bohrung ist auf einer Seite durch eine CuBe-Schraube verschlossen, die mit einer Drähtchendurchführung versehen ist, und auf der anderen Seite mit einem Wolfram-Carbid-Stempel. Die Druckkammer dazwischen beherbergt den eigentlichen Probenhalter, bestehend entweder aus einer CuBe-Fahne zur Befestigung der Probe für Widerstandsmessungen, oder einem Spulenpaar für AC-Suszeptibilitätsmessungen. Der Probenhalter ist zur Abdichtung von einer Teflonhülse umgeben, in der sich ein n-Pentan-Isoamyl-Gemisch (1:1) als Druckmedium befindet, das bei hohen Drücken und tiefen Temperaturen immer noch quasi-hydrostatische Bedingungen gewährleistet. Der Druck im Probenraum wird bei Raumtemperatur erzeugt, indem mittels einer Hydraulikpresse eine Kraft auf den Wolfram-Carbid-Stempel ausgeübt wird, und anschließend fixiert, indem mit Hilfe einer Halteschraube der Stempel in seiner Position gehalten wird. Mit dieser Art von Zelle sind Drücke bis zu 2 GPa möglich.

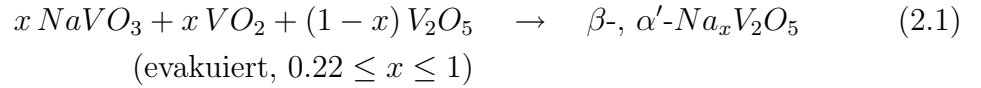
Die Druckbestimmung erfolgte im Fall der Widerstandsmessungen über die bekannte Druckabhängigkeit des Widerstands eines Manganindrahtes, der zusätzlich zur jeweiligen Probe mit eingebaut wurde. Beim Einbau der MIB für AC-Suszeptibilitätsmessungen ist nicht mehr genügend Platz für den zusätzlichen Manganindraht vorhanden. In diesem Fall wurde die bekannte Druckabhängigkeit des supraleitenden Übergangs eines kleinen Stückchen Bleis ausgenutzt, das in der Referenzwicklung der Sekundärspule platziert wurde.

Weitere Details, z. B. genaue Bemaßungen, finden sich bzgl. der Druckzelle in [Baur96, Klimm97, Herz00], und bzgl. der eingesetzten Probenhalter in [Ciesla02].

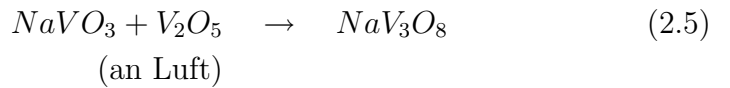
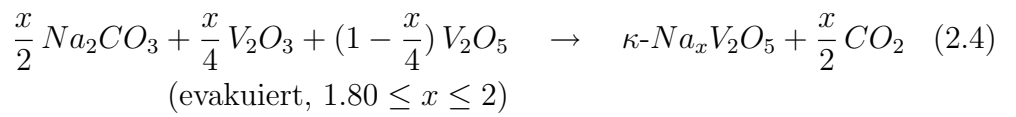
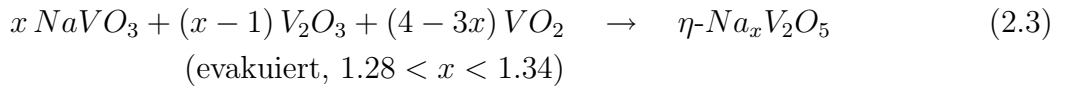
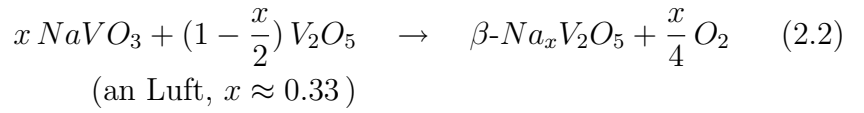
2.2.2 Darstellung von Polykristallen

Die Herstellung von polykristallinen Proben erfolgte per Festkörperreaktion, also durch Sintern von Pulverproben aus den Oxiden der Ausgangsstoffe, dem gängigsten Verfahren zur Präparation keramischer Materialien. Die Festkörperreaktion erfolgt durch den (langsamen) Stofftransport durch das Material zum Reaktionsort, der wiederum durch Diffusionsvorgänge bestimmt ist. Um nennenswerte Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen, benötigt man relativ hohe Temperaturen, damit die an der Reaktion beteiligten Teilchen eine hohe Beweglichkeit im Feststoff erhalten. Außerdem werden die Komponenten, um Diffusionswege kurz zu halten und um möglichst große Kontaktflächen zu schaffen, in Pulverform gut durchmischt und zu Tabletten (oder anderen kompakten Körpern) gepreßt. Die Stöchiometrie des Produkts wird in ausreichender Genauigkeit durch die entsprechende Einwaage der Ausgangsmaterialien festgelegt.

Im folgenden sind die Reaktionsgleichungen zusammengestellt, nach denen vorgegangen wurde:



oder



Im Laufe dieser Arbeit wurden zahlreiche Festkörperreaktionen durchgeführt. Dies war einerseits durch die Vielzahl der zu untersuchenden unterschiedlichen Verbindungen oder Stöchiometrien bedingt, andererseits bedurfte es auch zur Synthese einer einzelnen Verbindung oftmals mehrerer Versuche bis die Darstellung des gewünschten Produkts durch Variation der Versuchsparameter phasenrein gelang. In Tabelle 2.4 sind beispielhaft ausgesuchte Proben mit dafür gewählten Versuchsparametern und die daraus erhaltenen Ergebnisse aufgeführt.

Einwaage x / Reaktionsgl.	Proben- nr.	Temp.	Atmosphäre	Dauer	Ergebnis (Produkte), Bemerkung
$x = 0.33$ / 2.2	818	600°C	Luft	75 h	$\beta + \text{NaV}_3\text{O}_8$ (Spuren)
$x = 0.33$ / 2.1	800	600°C	evakuiert	120 h	β einphasig
$x = 0.30$ / 2.1	799	600°C	evakuiert	120 h	β einphasig
$x = 0.90$ / 2.1	704	600°C	evakuiert	95 h	α' einphasig
$x = 0.95$ / 2.1	763	600°C	evakuiert	95 h	α' einphasig
$x = 1.00$ / 2.1	726	600°C	evakuiert	75 h	α' einphasig
$x = 1.29$ / 2.3	1098	500°C	evakuiert	120 h	$\eta + \kappa$ (Spuren)
$x = 1.33$ / 2.3	936	500°C	evakuiert	95 h	η einphasig
$x = 1.80$ / 2.4	895	600°C	evakuiert	120 h	κ + "Belag"
$x = 2.00$ / 2.4	894	600°C	evakuiert	120 h	s. 895 + V_2O_3 (Spuren)
NaV_3O_8 / 2.5	1232	500°C	Luft	80 h	einphasig
5% Ca in α'	898	600°C	evakuiert	96 h	α' einphasig
10% Ca in α'	899	600°C	evakuiert	96 h	α' einphasig
η -936 / aus- gelagert	951	700°C	evakuiert	145 h	$\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ Kristalle $\varnothing < 1 \text{ mm}$ (+ κ)

Tabelle 2.4: Versuchparameter der Polykristallpräparation und erhaltene Produkte.

2.2.3 Züchtung von Einkristallen

Bis auf die Ausnahme des $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ -Kristallwachstums aus der festen polykristallinen Nährphase $\eta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (s. Probe 951 in Tabelle 2.4) wurden die in dieser Arbeit untersuchten Einkristalle aus der Schmelze gezüchtet. Bei dieser weit verbreiteten Züchtungsmethode werden Stoffe, die nicht schon vor dem Erreichen der Schmelztemperatur zerfallen oder verdampfen, aufgeschmolzen und anschließend langsam abgekühlt. Mit zunehmender Unterkühlung, d. h. Unterschreitung der Schmelztemperatur, werden aus anfänglich geringen Dichteschwankungen in der Schmelze stabile Keime, an denen sich dann die Kristallisation fortsetzt. Anlegen eines Temperaturgradienten innerhalb der Schmelze begünstigt den Beginn der Nukleation in einem eng begrenzten Bereich, von dem aus dann die Kristalle in den heißeren Bereich wachsen können. Damit unterbindet man die Entstehung zahlreicher kleiner Kriställchen durch spontane Keimbildung in der gesamten Schmelze. Die spontane Keimbildung in einer ungestörten Schmelze bezeichnet man als homogene Keimbildung oder Ausscheidung. In der Praxis tritt aber häufig eine heterogene Ausscheidung an Störungen auf (z. B. an der Schmelztiegelwand oder an nichtlöslichen Fremdkörpern), wenn die Grenzflächen-Energie zwischen Keim und Störung kleiner ist als zwischen Keim und Schmelze, was oft der Fall ist.

Die Kristallzüchtung kann aus der reinen (Eigen-)Schmelze erfolgen, wenn die Substanz kongruent schmilzt. Weiterhin sollte das Schmelzgut für eine erfolgreiche experimentelle Umsetzung folgende Eigenschaften aufweisen: niedriger Schmelzpunkt, hoher Siedepunkt und geringer Dampfdruck, geringe Viskosität, geringe Benetzung

des Tiegels (damit die Schmelze nicht die Tiegelwand emporkriecht) und Verträglichkeit mit dem Tiegelmateriale.

Selbst wenn einige dieser Voraussetzungen nicht erfüllt sind, z. B. wenn die Verbindung bei hohen Temperaturen einen hohen Dampfdruck aufweist, oder wenn sie inkongruent schmilzt, kann man sich möglicherweise mit der Kristallzüchtung aus Schmelzlösungen behelfen. Bei dieser auch Fluß-Verfahren (oder Flux-Verfahren) genannten Methode wird die zu kristallisierende Verbindung in einem als Schmelze vorliegenden Lösungsmittel anderer Zusammensetzung (Flußmittel oder Flux) gelöst und anschließend meist durch Abkühlen kristallin ausgeschieden. Bei der sogenannten Selbstfluß-Methode besteht das Flußmittel nur aus den Komponenten des zu züchtenden Kristalls. Zu den schon oben genannten erwünschten Eigenschaften des Schmelzgutes sollte das Flußmittel folgenden weiteren Anforderungen genügen: niedrigerer Schmelzpunkt als die zu kristallisierende Verbindung, fehlende Mischbarkeit in der festen Phase (wenn es sich nicht um eine Selbstfluß-Methode handelt) und Löslichkeit in Mitteln, die den Kristall nicht angreifen.

Die vielen verschiedenen Techniken zur Kristallzüchtung aus der Schmelze können in drei Klassen eingeteilt werden:

- *Tiegelfreie Methoden*, wie z. B. das Zonenschmelzen (floating-zone-Verfahren), bei dem ein wahlweise vertikal oder horizontal angeordneter polykristalliner Stab in einer Schicht senkrecht zur Stabachse aufgeschmolzen wird. Die Schmelze wird durch ihre Oberflächenspannung zwischen den festen Stabteilen gehalten. Durch Bewegung der Heizzone (oder des Stabes) wandert die Schmelzzone den Stab entlang, wobei das Material dahinter einkristallin erstarrt.
- *Ziehen aus der Schmelze*, wie z. B. das Czochralski-Verfahren, das technisch von größter Bedeutung ist, da es zur Herstellung von Halbleitern am häufigsten angewandt wird. Dabei wird ein Kristallkeim in die Schmelze getaucht und langsam wieder herausgezogen (oder das Schmelzreservoir abgesenkt), wobei die Geschwindigkeit gleich der Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls ist.
- *Erstarrung in Tiegeln*, wobei das Ausgangsmaterial in einem Gefäß (Tiegel, Schiffchen, Ampulle) aufgeschmolzen und durch anschließendes langsames Abkühlen wieder zur Erstarrung gebracht wird. Der Kristall wächst innerhalb des Gefäßes.

Bei den tiegelfreien Methoden und dem Ziehen aus der Schmelze spielt die heterogene Keimbildung kaum eine Rolle. Da aber der experimentelle Aufwand höher, die Regelung und der Wachstumsprozeß störanfälliger, der komplexe apparative Aufbau nur auf eine Technik spezialisiert ist und sich nicht alle Stoffe für diese Methoden eignen, kommen am häufigsten konventionelle Tiegelverfahren zum Einsatz. Wegen der einfacheren Technologie, der Robustheit, der Vielseitigkeit im experimentellen Aufbau (die verwendeten Öfen sind auch für weitere Zwecke wie z. B. Festkörperreaktion, Tempern und chemischer Transport nutzbar) und weil viele verschiedene Stoffe aufzuschmelzen waren, wurden auch in dieser Arbeit ausschließlich Tiegelmethoden

angewandt. Die störenden Einflüsse der Tiegelwand (heterogene Keimbildung, im Kristall induzierte mechanische Spannungen durch unterschiedliche thermische Ausdehnung, Haften des Kristalls an der Wand) können vermindert werden, indem man auf glatte und saubere Tiegelwände achtet und hinreichend große Tiegel verwendet um ein größeres Schmelzvolumen-zu-Wandfläche-Verhältnis zu erreichen.

Es gibt verschiedene Verfahren zur Einkristallzüchtung in Tiegeln, die man unterscheiden kann nach der Anordnung des Tiegels und Bewegungsrichtung der Erstarrungsfront (*horizontal* / *vertikal*) und nach der Positionierung des Tiegels im Temperaturfeld: *stationär* (nur Abkühlung) oder *beweglich* (Bewegung des Tiegels oder des Heizers).

Zu den vertikalen Verfahren mit beweglichem Tiegel gehört die bekannte Bridgman-Methode, bei der der Schmelztiegel (mit einer Spitze) aus einem Ofen vertikal abgesenkt wird, so daß die Kristallisation in der Tiegelspitze beginnt und sich mit der Absenkgeschwindigkeit in den Tiegel hinein fortsetzt. Dieses Verfahren kann aber auch in horizontaler Anordnung durch Bewegung des Tiegels oder des Ofens realisiert werden. Dazu äquivalent ist die in dieser Arbeit angewandte Methode, bei der ein Platinschiffchen horizontal und stationär in einem Rohrofen plaziert wird, wie in Abbildung 2.32 skizziert:

Der Schmelztiegel wird in einem Temperaturgradienten $g_T = dT/dx$ so angeordnet, daß sich zur Zeit $t = 0$ die gesamte Schmelze oberhalb der Schmelztemperatur T_m befindet. Mittels der Ofensteuerung wird eine Temperaturrampe $r_T = dT/dt = \text{const.}$ vorgegeben. Am Ort x_E , wo die Temperatur T_m unterschreitet, bildet sich die Erstarrungsfront aus und bewegt sich mit der Geschwindigkeit $v = dx/dt = r_T/g_T$ vorwärts.

Die Schmelzversuche im SIGRADUR-Tiegel innerhalb des Graphitofens erfolgten ebenfalls stationär und unterscheiden sich von diesem Verfahren nur durch die Tiegelform und die vertikale Anordnung.

Die in der vorliegenden Arbeit eingestellten Temperaturgradienten waren typischerweise $\Delta T/\Delta x \lesssim 5^\circ\text{C}/\text{cm}$. Größere Werte erwiesen sich für die angesetzten Na-V-O-Schmelzen in den länglichen Pt-Schiffchen als nachteilig. Sie führten dazu, daß offensichtlich ein Materialtransport von der heißeren Seite des Schiffchens zur kühleren stattfand; manchmal so sehr, daß auf der einen Seite der blanke Boden des Schiffchens sichtbar war, während auf der anderen Seite Material aus dem Schiffchen gedrängt wurde und dessen Außenwand sowie die Wand der Quarzampulle benetzte.

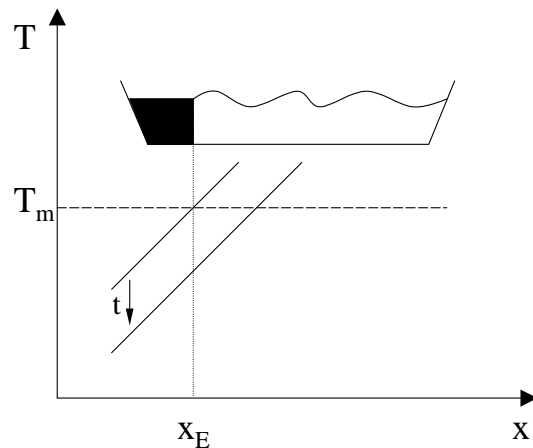


Abbildung 2.32: Gerichtete Erstarrung in einem zeitlich abgesenkten Temperaturgradienten.

3 Präparation und Untersuchung der einzelnen Verbindungen

3.1 β - $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$

3.1.1 Einkristallzucht

Gemäß dem quasi-binären V_2O_5 – NaVO_3 -Phasendiagramm in Abbildung 3.1 ist es möglich, Kristalle der β -Phase durch kongruentes Erstarren der Eigenschmelze zu erhalten. So erfolgte auch tatsächlich in den Veröffentlichungen bis zum Zeitpunkt

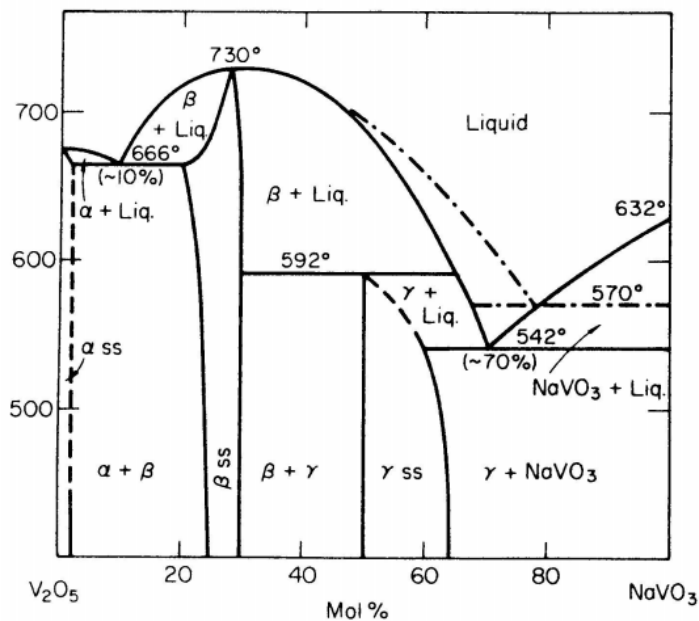


Abbildung 3.1: V_2O_5 – NaVO_3 -Phasendiagramm [Volkov75]. Die strich-punktierten Linien geben lt. Autoren metastabile Gebiete unterschiedlicher Sauerstoffstöchiometrie an.

der Publikation [Yamada99] die Züchtung von β - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -Einkristallen einhellig durch Erstarren von V_2O_5 – NaVO_3 -Schmelzen an Luft, mit Einwaageverhältnissen gemäß Reaktionsgleichung 2.2. Die darin angestrebten Na-Konzentrationen x reichten von $x = 0.20$ [Schlenker79] bis $x = 0.40$ [Chakraverty78]. Der Habitus der Kristalle wurde als nadel- oder plättchenartig beschrieben, mit Abmessungen zwischen $10 \times 0.5 \times 0.1 \text{ mm}^3$ und $10 \times 1.0 \times 0.5 \text{ mm}^3$.

An in dieser Weise aus der Eigenschmelze gewonnenen Kristallen konnten allerdings nie die dem stöchiometrischen $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ zugeschriebenen besonderen Eigenschaften [Yamada99] beobachtet werden. Erst die Anwendung der in [Yamada99] vorgestellten Selbstflußmittel-Methode, mit vorreagierten Ausgangsmaterialien im abgeschlossenen System, führt zum Wachstum von Kristallen mit idealer Dotierung $x = 1/3$, die sich durch eine quasi-eindimensionale elektrische Leitfähigkeit und einen Metall-Isolator-Übergang auszeichnen.

Yamada et al. schmolzen eine Mischung aus etwas polykristallinem Material der β -Phase mit sehr viel mehr polykristallinem NaV_3O_8 (im Phasendiagramm Abb. 3.1 als γ bezeichnet) als Flußmittel (1:30 Gew.%) im Vakuum bei 740°C auf und kühlten dann von 700°C mit einer Rate von $0.5^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 600°C ab. Hinterher wurde das erstarrte Flußmittel mit verdünnter Salzsäure aufgelöst. Übrig blieben die Kristalle der β -Phase, die sich während des Prozesses gebildet haben, da sie in Salzsäure nahezu unlöslich sind. Ihre typische Größe wurde zu $4 \times 0.5 \times 0.2 \text{ mm}^3$ angegeben [Yamada99].

Die Kristallzüchtung der β -Phase im Rahmen dieser Arbeit erfolgte auf verschiedene Weisen: aus der Eigenschmelze und auch im Selbstfluß-Verfahren in Anlehnung an das von Yamada et al. beschriebene, in beiden Fällen sowohl an Luft als auch im evakuierten abgeschlossenen System.

Bei der Züchtung aus der Eigenschmelze ist wiederum zu unterscheiden, ob das Schmelzgut zu Beginn aus stöchiometrischen Pulvermischungen der Ausgangsmaterialien NaVO_3 und V_2O_5 (bzw. NaVO_3 , VO_2 und V_2O_5) bestand und die β -Phase erst durch den Schmelzvorgang entsteht (Schmelzsynthese), oder ob bereits vorher synthetisiertes polykristallines Material der β -Phase aufgeschmolzen wurde.

Die Schmelzsynthese aus NaVO_3 - und V_2O_5 -Pulvern führt sowohl an Luft als auch im abgeschlossenen System zur Freisetzung von Sauerstoff (s. Reaktionsgl. 2.2), die das Kristallwachstum beeinträchtigt. Die Schmelzsynthese nach Reaktionsgleichung 2.1 stellt keine Verbesserung dar, da sich im abgeschlossenen System viele feste VO_2 -Partikel ungelöst in der Schmelze befinden, die alle bei der Erstarrung Keime darstellen und polykristallines Wachstum begünstigen. Im anderen Fall, an Luft, nimmt die Schmelze reversibel Sauerstoff auf und gibt sie beim Erstarren wieder ab, was man schon visuell beobachten kann und was sich negativ auf das Kristallwachstum auswirkt.

Die (Eigen-)Schmelze eines vorreagierten β -Polykristalls nimmt an Luft ebenfalls Sauerstoff auf, der dann beim Abkühlen das Wachstum stört, so daß als beste Methode zur Züchtung aus der Eigenschmelze (die aus o. g. Gründen der Schmelzsynthese vorzuziehen ist) diejenige unter Verwendung von vorreagiertem Material im evakuierten abgeschlossenen System erscheint.

Bei allen Züchtungsversuchen aus der Eigenschmelze wurde das polykristalline Ausgangspulver kompaktiert, in ein Platinschiffchen gegeben und in eine Quarzampulle gelegt (offen oder evakuiert und verschlossen, je nach gewünschter Atmosphäre), die wiederum in einem Rohrofen in einem schwachen Temperaturgradienten von typischerweise $2\text{-}5^\circ\text{C}/\text{cm}$ plaziert und mehrere Stunden bei etwa 740°C , also oberhalb des Schmelzpunktes, gehalten wurde. Dann wurde die Temperatur langsam ab-

gesenkt. Dabei haben sich Abkühlraten zwischen $2\text{--}4^\circ\text{C/h}$ als günstig erwiesen, eine kleinere Rate (1°C/h) führte nicht zu größeren Kristallen und bei 6°C/h wuchsen nur kurze, dünne Nadeln. Ab etwa 600°C wurde der Abkühlvorgang beschleunigt, weil man davon ausgehen kann, daß bei dieser Temperatur die Kristallisation bereits abgeschlossen ist. Dazu wurde mit üblicherweise $10\text{--}15^\circ\text{C/h}$ bis unterhalb 500°C abgekühlt, dann mit verdoppelter Abkühlrate bis ungefähr 300°C . Schließlich wurde der Ofen abgeschaltet und abgewartet, bis die darin befindliche Probe Raumtemperatur erreicht.

Die erstarrte Masse besteht aus einem relativ kompakten Block aus zusammengebackenen Nadeln und Plättchen, die überwiegend parallel zueinander mit ihrer langen Achse in Schiffchenlängsrichtung ausgerichtet sind. Dieses Konglomerat muß aus dem Platinschiffchen mechanisch herausgestemmt werden, da es stark an der Tiegelwand haftet. Dann kann man daraus einzelne Kristalle herausbrechen, in den unterschiedlichsten Größen. Die Abmessungen der Kristalle innerhalb einer Charge sind keineswegs ähnlich, sondern variieren über einen Bereich von einer Größenordnung. Neben den größten Exemplaren, die mehr als zehn Millimeter lang, bis zu einem Millimeter breit und etwas weniger als einen halben Millimeter dick sein können, gibt es auch spitze Nadeln in allen Längen und dünne Plättchen mit Flächen von einigen Quadratmillimetern. Kristalle mit Abmessungen von etwa $5 \times 0.6 \times 0.3 \text{ mm}^3$, wie in Abbildung 3.2a) gezeigt, sind keine Seltenheit. Die längste Ausdehnung der

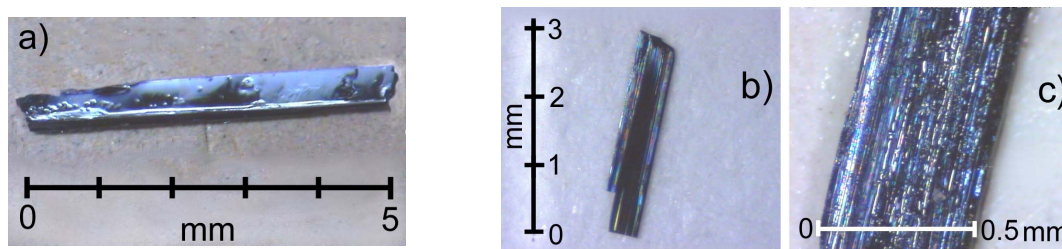


Abbildung 3.2: β -Einkristalle aus Eigenschmelze. a) typischer Einkristall mit spieglender Oberfläche, b) ebenfalls häufig aufzufindender Repräsentant mit rauher Oberfläche, c) Vergrößerung der stufigen Fläche.

Kristalle fällt mit der in Kap. 2.1.2 beschriebenen Kettenrichtung entlang der monoklinen b-Achse zusammen, die zweitlängste erstreckt sich entlang der a-Achse, so daß die Plättchenflächen, auf die man in den Abbildungen 3.2a)-c) blickt, (001)-Ebenen darstellen, gemäß der in Kap. 2.1.2 definierten Achsenbezeichnungen. Die glänzenden Kristallflächen schimmern schwarz-blau. Die Kristalle sind spröde und brechen leicht. Neben den Kristallen mit spieglender Oberfläche gibt es auch viele mit rauhen und stufigen Flächen wie in den Abbildungen 3.2b) und c) gezeigt. Wenn man versucht sie zu spalten, kann es passieren, daß sie nicht der gesamten Länge nach in einer (001)-Ebene aufspalten, sondern daß einzelne kleine Nadeln oder Plättchen absplittern, oder daß sie sogar über die volle Länge in Einzelnadeln zerbrechen. Das legt die Vermutung nahe, daß es sich bei solchen Stücken um (evtl. mehrfach) verzwilligte Proben handelt, zumal die homogen aussehenden Kristalle

wie in Abb. 3.2a) meistens gut zu spalten sind.

Zur Züchtung mittels der anderen Methode, des Selbstfluß-Verfahrens, ähnlich dem von Yamada et al. vorgestellten, wurde etwas polykristallines Material der β -Phase mit sehr viel mehr polykristallinem NaV_3O_8 als Flußmittel (1:30 Gew.%) vermischt, kompaktiert und in ein Platinschiffchen gefüllt, das dann in eine evakuierte Quarzampulle eingebracht wurde. Diese Ampulle wurde in einem Rohrofen auf etwa 740°C erhitzt, also oberhalb sowohl der Schmelztemperatur von $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ als auch der Schmelz-, bzw. der Zersetzungstemperatur des im Phasendiagramm Abb. 3.1 als γ bezeichneten NaV_3O_8 . Im Phasendiagramm liegt die Abszisse des Startpunkts dadurch, daß das Anfangsmaterial überwiegend aus NaV_3O_8 besteht, nahezu bei 50 Mol%, während die Ordinate zu 740°C gewählt wurde. Dann wurde langsam abgekühlt, typischerweise mit $0.5\text{--}1^\circ\text{C/h}$. Sobald die Liquiduslinie erreicht wird, beginnen sich Kristalle der β -Phase abzuscheiden. Durch weiteres Abkühlen bewegt sich das System entlang der Liquiduslinie, d. h. der Anteil der natriumärmeren festen β -Phase nimmt zu, während der Anteil der Schmelze abnimmt, die aber immer natriumreicher wird. Bei etwa 600°C wird die Probe rasch abgekühlt um die peritektische Reaktion der Restschmelze mit der bereits abgeschiedenen festen β -Phase zu hemmen, die lt. Phasendiagramm bei 592°C einsetzen sollte und bewirken würde, daß in den β -Kristallen NaV_3O_8 entsteht. Die schnelle Abkühlung wurde entweder durch das automatische Abschalten des Ofens oder durch manuelles Herausziehen des Quarzrohres nach Erreichen von 600°C bewerkstelligt. Bei letzterem Vorgehen kann man direkt beobachten, daß sich bereits Kristalle gebildet haben, bevor dann die Schmelze unter leichtem Aufschäumen erstarrt (vermutlich Freisetzung gelösten Sauerstoffs).

Hinterher wurde das Schiffchen mitsamt seines Inhalts zum Herauslösen der Kristalle in Salzsäure gelegt. Die Säure wurde sooft erneuert, bis die bei der Lösung des NaV_3O_8 auftretende Braunfärbung des Bades ausblieb, bzw. bis bei der Begutachtung der Charge unter dem Lichtmikroskop auf den Kristallen keine Rückstände des Flußmittels mehr zu sehen waren, das sich, solange es noch vorhanden ist, durch seine rötlich-braune Farbe, hervorgerufen von der Säureeinwirkung, deutlich von den schwarz-blauen Kristallen abhebt.

Auf den ersten Blick erscheinen die so gewonnenen Kristalle kleiner zu sein als die aus der Eigenschmelze. Es gibt nur wenige, die knapp zehn Millimeter lang sind. Typisch sind Abmessungen von 3-4 mm in der Länge und 0.1-0.4 mm senkrecht dazu, wie etwa bei dem Kristall in Abbildung 3.3a). Andererseits muß man sie größtenteils nicht extra trennen wie die zusammengesinterten Proben aus der Eigenschmelze, man erhält schon von vornherein überwiegend einzelne separate Exemplare, von denen viel weniger verzwillingt sind, bzw. deren Grad der Verzwillingung viel geringer ist als bei den Stücken aus der Eigenschmelze.

Die Gesamtmasse der in einem Züchtungsversuch erhaltenen Kristalle übersteigt die des zu Beginn eingewogenen β -Pulvers bei weitem, in einem Fall sogar um das fünffache. Dies belegt, daß es sich nicht einfach um ein pseudobinäres System handelt, in dem die β -Phase in einer NaV_3O_8 -Schmelze gelöst und anschließend wieder ausgeschieden wird, wie von Yamada et al. vermutet. Vielmehr zerfällt die NaV_3O_8 -



Abbildung 3.3: β -Einkristalle aus Selbstfluß-Verfahren. a) typischer Einkristall mit spiegelnder Oberfläche, b) für Widerstandsmessungen ausgesuchter stäbchenförmiger Kristall.

Schmelze, wie im Phasendiagramm Abb. 3.1 abzulesen ist, unterhalb der Liquiduslinie in eine feste β -Phase und eine natriumreichere Schmelze, bevor dann die peritektische Reaktion ($\beta + \text{Schmelze} \rightarrow \text{NaV}_3\text{O}_8$) einsetzen kann, die allerdings durch das rasche Abkühlen ab einem Zeitpunkt gehemmt wird, an dem es noch eine große Menge der β -Phase gibt.

Aufgrund der großen Ausbeute an Kristallen und der Vermutung, daß die zugrundeliegende hohe Keimbildungsrate sich störend auf das Wachstum einzelner Kristalle auswirken könnte, wurde auch ein Züchtungsversuch in einer natriumreicheren Schmelze durchgeführt (60 Mol% im Phasendiagramm 3.1). Damit sollte bezweckt werden, daß der nach dem Hebelgesetz zu erwartende Anteil an fester β -Phase vor der peritektischen Reaktion kleiner sein sollte als bei der ansonsten verwendeten Schmelze (≈ 50 Mol%). Dadurch ergab sich aber keine Steigerung in der Größe oder Qualität der Kristalle.

Versuche gemäß des eben beschriebenen Selbstfluß-Verfahrens wurden auch, anstatt im abgeschlossenen evakuierten System, im offenen System an Luft durchgeführt. Die dabei erhaltenen Kristalle waren im Bezug auf Habitus und Größe denen aus dem evakuierten System vergleichbar.

Desweiteren wurden auch Kristalle, die mittels des Selbstfluß-Verfahrens im abgeschlossenen System gezüchtet wurden, an Luft ausgelagert, bei 500°C und über einen Zeitraum von 24, bzw. 48 Stunden. Unter dem Lichtmikroskop betrachtet waren die glatten und vormals sauberen Flächen des Kristalls mit zahlreichen kleinen Nadeln oder Fasern belegt. Diese färbten sich unter Einwirkung von Salzsäure rot-braun bevor sie sich letztlich auflösten, was auf NaV_3O_8 hindeutet. Daraus ist zu schließen, daß die β -Phase bei hohen Temperaturen an Luft zur Oxidation unter Bildung und Ausscheidung von natriumreicheren NaV_3O_8 neigt, was eine Verringerung des Na-Gehalts (und damit des $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ -Verhältnisses) in den Kristallen der β -Phase zur Folge hat.

In der nachfolgenden Tabelle 3.1 sind die mittels verschiedener Züchtungsmethoden erhaltenen Kristalle und die ihnen zugewiesenen Bezeichnungen aufgelistet, die in den anschließenden Kapiteln zur Unterscheidung verwendet werden. Unter einer Probenbezeichnung können durchaus Kristalle aus unterschiedlichen Züchtungsversuchen zusammengefaßt sein, sofern sie mit derselben Methode dargestellt wurden. Lediglich die Probenbezeichnungen $\beta 6$ -8 stehen jeweils für eine einzelne Charge, die

sich, obwohl unter gleichen Bedingungen gewachsen (Selbstfluß-Verfahren im evakuierten abgeschlossenen System, möglichst identische Versuchsparameter), in ihren physikalischen Eigenschaften leicht unterscheiden.

Probenbezeichnung	Ausgangsmaterial	Züchtungsmethode	Atmosphäre
$\beta 1$	NaVO_3 , V_2O_5 ($x = 1/3$)	Schmelzsynthese, Eigenschmelze	Luft
$\beta 2$	$\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$	Eigenschmelze	Luft
$\beta 3$	$\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$	Eigenschmelze	evakuiert
$\beta 4$	$\text{Na}_{0.34}\text{V}_2\text{O}_5$	Eigenschmelze	evakuiert
$\beta 5$	$\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$, NaV_3O_8 (1:30 Gew.%)	Selbstfluß	Luft
$\beta 6$	$\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$, NaV_3O_8 (1:30 Gew.%)	Selbstfluß	evakuiert
$\beta 7$	$\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$, NaV_3O_8 (1:30 Gew.%)	Selbstfluß	evakuiert
$\beta 8$	$\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$, NaV_3O_8 (1:30 Gew.%)	Selbstfluß	evakuiert
$\beta 9$	Einkristalle von $\beta 7$	ausgelagert (500°C)	Luft

Tabelle 3.1: Probenbezeichnungen der β -Einkristalle entsprechend der Methode ihrer Züchtung, bzw. auch Bezeichnungen einzelner Chargen gleicher Züchtungsbedingungen ($\beta 6$ -8), s. Text.

3.1.2 Charakterisierung

Röntgendiffraktion

Stellvertretend für Einkristalle mit spiegelnden Oberflächen, wie sie für weitere Messungen ausgewählt wurden, zeigt Abbildung 3.4a) ein Laue-Bild mit scharfen Reflexen. Proben mit rauher Oberfläche, wie etwa die in Abb. 3.2b) und c) gezeigten, die vermehrt in der Ausbeute von Züchtungsversuchen aus der Eigenschmelze zu finden sind, lieferten dagegen Bilder mit diffuseren Reflexen. In Abbildung 3.4b) sind zwei Hauptreflexe eines solch verschwommenen Bildes vergrößert dargestellt, die von weiteren, schwächeren Reflexen umgeben sind. Es handelt sich bei derartigen Proben also nicht um Einkristalle, sondern um ein Konglomerat mehrerer Kristalle, die nahezu gleich ausgerichtet sind. Aus dem Abstand der Reflexe und der Distanz der Probe zur Kamera läßt sich eine Fehlorientierung von etwa 1° abschätzen.

Die Abbildung 3.5 beinhaltet ein Röntgendiffraktogramm gepulverter Einkristalle, die aus der Eigenschmelze unter Luftausschluß gezüchtet wurden, wobei ein geringer Na-Überschuß ($x = 0.34$) eingewogen wurde (Probe $\beta 4$). Dem Intensitätsprofil sind Referenzlinien der β -Bronze (PDF 24-1155, nominell $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$) und von NaV_3O_8

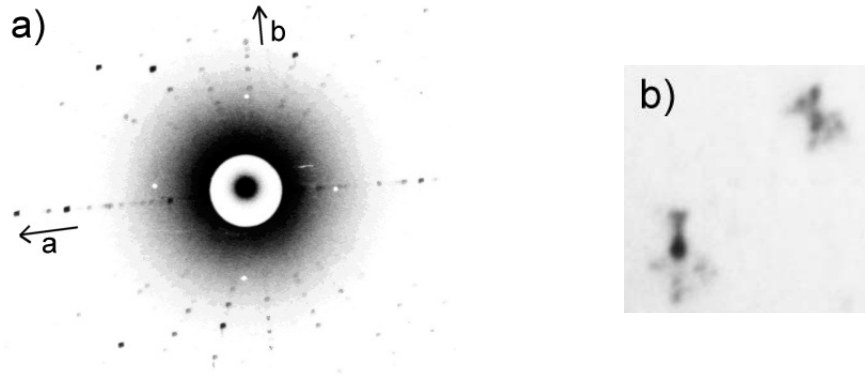


Abbildung 3.4: Laue-Aufnahmen an β -Einkristallen. a) typischer Einkristall mit spieglender Oberfläche, b) einzelne Laue-Reflexe einer Probe mit rauher Oberfläche.

(PDF 35-0436) [JCPDS] unterlegt, von dem es leider keine Strukturdaten gibt, die als Grundlage für eine Berechnung des Beugungsdiagramms dienen könnten. Der Peak bei ungefähr $2\Theta = 12.8^\circ$ eignet sich am ehesten dazu eine Aussage zu treffen, ob die Probe NaV_3O_8 als Fremdphase enthält, weil erstens dort gemäß der 100%-Referenzlinie der höchste NaV_3O_8 -Peak zu erwarten wäre und zweitens die Referenzlinien der beiden Substanzen bei höheren Beugungswinkeln so eng beisammen liegen, daß eine Unterscheidung unmöglich wird.

Bei Proben aus an Luft abgekühlten Eigenschmelzen ($\beta 1$, $\beta 2$) findet sich dieser Peak ebenso wie bei den an Luft ausgelagerten Einkristallen ($\beta 9$), nicht aber bei den Kristallen aus dem Selbstfluß-Verfahren ($\beta 5-8$), s. Abbildung 3.6. Das deutet schon an, daß dieser Peak nicht zur β -Phase gehört, obwohl dort laut PDF 24-1155 eine Referenzlinie liegt, allerdings bei einem etwas kleineren Beugungswinkel. Daß der zunächst in $\beta 7$ nicht vorhandene Peak nach dem Auslagern einiger dieser Kristalle an Luft ($\beta 9$) dann auftritt, muß als Anzeichen für die Bildung von NaV_3O_8 angesehen werden, zumal auf diesen Kristallen ($\beta 9$) kleine Ausscheidungen unterm Lichtmikroskop zu finden waren, die unter Salzsäureeinwirkung die für NaV_3O_8 typische Verfärbung zeigten.

Abbildung 3.6 zeigt das Röntgendiffraktogramm der Probe $\beta 7$, stellvertretend für die qualitativ gleichwertigen Beugungsdiagramme aller im Selbstfluß-Verfahren unter Luftausschluß gezüchteten Kristalle, verglichen mit einem simulierten Diffraktogramm. Alle beobachteten Peaks werden durch die Simulation bestätigt, es gibt keine Anzeichen auf Fremdphasen, die sich durch zusätzliche Peaks bemerkbar machen würden. Speziell der zuvor diskutierte und dem NaV_3O_8 zugeschriebene Peak bei ungefähr $2\Theta = 12.8^\circ$ ist nicht mehr zu beobachten. Der zur β -Phase gehörige und mit $(\bar{1}02)$ indizierte Peak an ungefähr dieser Stelle ist zwar gemäß der Simulation erlaubt, besitzt aber eine so geringe Intensität, daß er kaum aus dem Untergrund herausragt. Diese Proben können demnach als einphasig eingestuft werden. Abweichungen vom simulierten Intensitätsverlauf, die sich an den Ausschlägen in der Differenzkurve ablesen lassen, treten nur an den Peakpositionen auf und sind auf die Grobkörnigkeit des Röntgenpräparats, auf Textureffekte und auch darauf

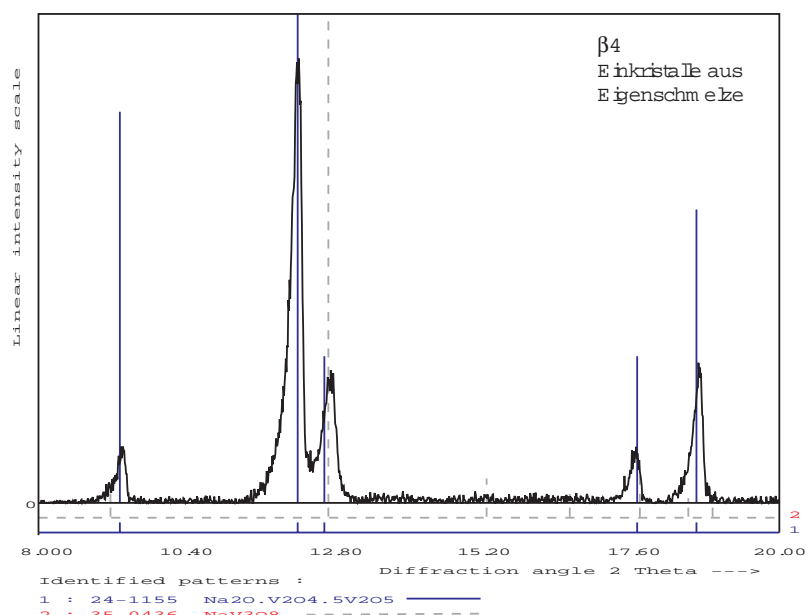


Abbildung 3.5: Ausschnitt eines Röntgendiffraktogramms von aus der Eigenschmelze gezüchteten Proben, unterlegt mit Referenzmustern aus [JCPDS].

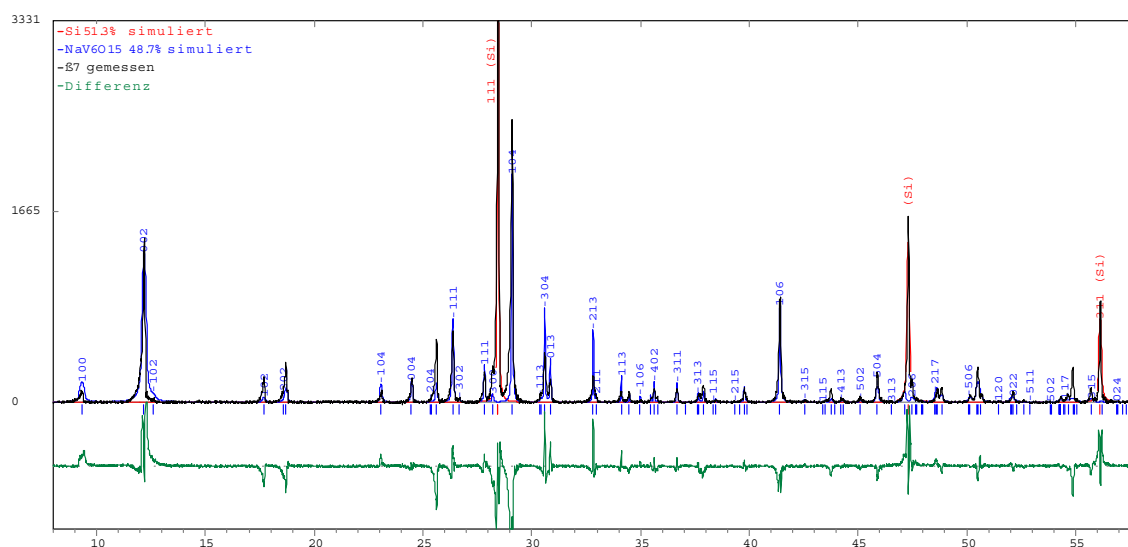


Abbildung 3.6: Röntgendiffraktogramm von Kristallen, die nach dem Selbstfluß-Verfahren unter Luftausschluß gezüchtet wurden, verglichen mit einem simulierten Profil. Als interner Standard wurde Si-Pulver beigemischt.

zurückzuführen, daß die Simulation nicht die Asymmetrie der beobachteten Peaks wiedergeben kann (vgl. Kap. 2.2.1). Aus der Anpassung der Simulation an das gemessene Beugungsdiagramm können die Gitterparameter extrahiert werden.

In Tabelle 3.2 sind die Werte der Gitterparameter einiger Proben zusammengestellt, im Vergleich zu Angaben aus der Literatur. Die Parameter a , b und β sind für alle hier untersuchten Proben im Rahmen der Genauigkeit identisch, selbst für

Probenbezeichnung	Gitterparameter			
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
$\beta 2$	10.072(5)	3.611(2)	15.421(8)	109.56(6)
$\beta 4$	10.072(5)	3.612(2)	15.422(8)	109.56(6)
$\beta 5$	10.073(5)	3.613(2)	15.433(8)	109.59(6)
$\beta 7$	10.074(5)	3.612(2)	15.430(8)	109.57(6)
Polykristall 799 Einwaage $x = 0.30$	10.073(5)	3.611(2)	15.418(8)	109.53(6)
[Wadsley55]	10.08	3.61	15.44	109.6
[Khamaganova89]	10.088(3)	3.617(2)	15.449(3)	109.57(2)
[Ueda01] ¹	10.065(2)	3.610(1)	15.41(1)	109.55(2)

Tabelle 3.2: Gitterparameter einiger Proben der β -Phase im Vergleich zu Literaturangaben.

den Polykristall mit deutlichem Na-Unterschuß. Lediglich der c -Parameter läßt eine Tendenz zu größeren Werten für Proben aus dem Selbstfluß-Verfahren vermuten, allerdings liegt die Variation noch im Fehlerintervall. Die Gitterkonstanten sind kleiner als die von Wadsley und Khamaganova et al. ermittelten und liegen näher an den von Ueda et al. publizierten.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, daß Proben, die aus der Eigenschmelze entweder an Luft oder mit Na-Überschuß gezüchtet wurden, NaV_3O_8 als Fremdphase enthalten ($\beta 1$, $\beta 2$, $\beta 4$), hingegen aus einer stöchiometrischen Eigenschmelze im Vakuum oder im Selbstfluß gezüchtete Proben nicht ($\beta 3$, $\beta 5$ -9).

Elektrischer Widerstand

Abbildung 3.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands entlang der b -Achse von Einkristallen aus den zwei grundsätzlichen Züchtungsverfahren ($\beta 3$ aus der Eigenschmelze und $\beta 7$ aus dem Selbstfluß), bzw. von verschiedenen Kristallen einer einzelnen Charge ($\beta 7\#1$ -3).

Alle gemessenen Kristalle, die aus der Eigenschmelze gezüchtet wurden ($\beta 1$ -4) oder längere Zeit bei hohen Temperaturen der Umgebungsluft ausgesetzt waren ($\beta 5$ und $\beta 9$), weisen wie die in Abb. 3.7 stellvertretend gezeigte $\beta 3$ -Probe ein halbleitendes Verhalten (im Sinne von $\frac{d\rho}{dT} < 0$) über dem gesamten Temperaturbereich auf. Unterhalb 130 K steigt der Widerstand etwas steiler an, was auf den in Kap. 2.1.2 vorgestellten Ladungsordnungs- oder Metall-Isolator(MI)-Übergang zurückzuführen ist.

Der spezifische Widerstand aller gemessenen Proben aus dem Selbstfluß unter Luftausschluß ($\beta 6$ -8) war bei Raumtemperatur meist mehr als eine Größenordnung kleiner als der der Proben, die aus der Eigenschmelze gezüchtet wurden. Die in Abb. 3.7 mit ($\beta 7\#1$ -3) bezeichneten Kurven spiegeln den Widerstandsverlauf der

¹die Daten wurden einer graphischen Auftragung entnommen, die angegebenen Fehler resultieren aus dem Ablesefehler

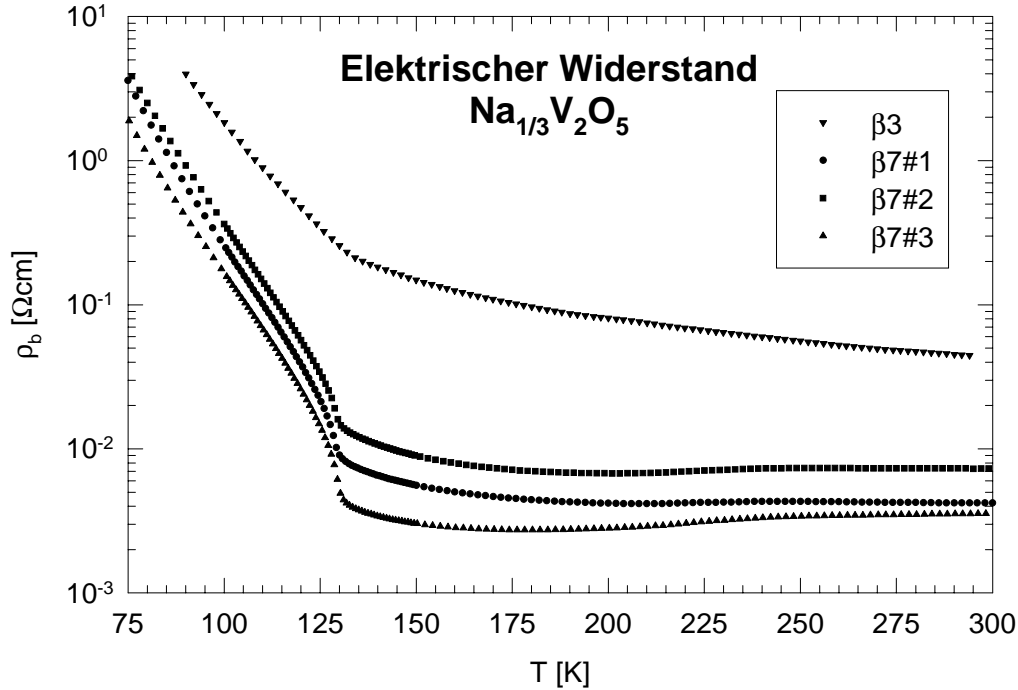


Abbildung 3.7: Spezifischer Widerstand eines Einkristalls aus der Eigenschmelze ($\beta 3$) und dreier Einkristalle (numeriert mit #1-3) einer Charge, die nach dem Selbstfluß-Verfahren unter Luftausschluß gezüchtet wurde ($\beta 7$).

meisten Messungen an diesen Kristallen aus dem Selbstfluß wider. Die Proben unterscheiden sich sowohl im Absolutwert des spezifischen Widerstands bei 300 K als auch in der Temperaturabhängigkeit, obwohl alle Kristalle nominell dieselbe Na-Stöchiometrie besitzen sollten, da sie aus dem Selbstfluß gezüchtet wurden, oder sogar aus derselben Charge stammen. Der Widerstand einiger untersuchter Proben zeigt wie bei Probe $\beta 7\#1$ halbleitendes Verhalten zwischen Raumtemperatur und 240 K, d. h. er nimmt mit sinkender Temperatur zu ($\frac{d\rho}{dT} < 0$), der anderer Proben (wie z. B. $\beta 7\#2$) bleibt in diesem Temperaturbereich ungefähr konstant ($\rho \approx const.$), während der Widerstandsverlauf mehrerer Kristalle wie bei $\beta 7\#3$ metallisch ist ($\frac{d\rho}{dT} > 0$). Unterhalb von 240 K zeigen alle aus dem Selbstfluß gezüchteten Proben metallisches Verhalten, bevor dann der MI-Übergang einsetzt.

Der Unterschied im Absolutwert des spezifischen Widerstands kann zum einen aus dem Fehler in der Bestimmung des Geometriefaktors resultieren, sei es durch eine ungenaue Erfassung der Probenabmessungen unter dem Lichtmikroskop oder eine nicht exakt quaderförmige Geometrie der Proben, zum anderen aus dem generellen Problem der Messung stark anisotroper Leitfähigkeiten, speziell was die Kontaktierung anbelangt (s. dazu [Ciesla02]). Sind die Stromkontakte nicht ideal gesetzt, so ergibt sich eine inhomogene Stromdichteverteilung, was letztlich zum Fehler im Geometriefaktor beiträgt, während eine nicht-ideale Position der Spannungsabgriffe bewirkt, daß Anteile des höheren Widerstands senkrecht zur b-Achse mitgemessen werden. Dieser letzte Punkt ist auch höchstwahrscheinlich für die unterschiedlichen Widerstandsverläufe über der Temperatur zwischen 300 K und 240 K verantwortlich:

halbleitend, konstant oder metallisch, je nachdem wie groß der halbleitende Beitrag der mitgemessenen Komponente senkrecht zu b ausfällt.

Der Anstieg des gemessenen Widerstands mit sinkender Temperatur unmittelbar oberhalb des MI-Übergangs könnte durch Fluktuationen bedingt sein, die in quasi-eindimensionalen Systemen eine große Rolle spielen und sich schon deutlich oberhalb der Übergangstemperatur bemerkbar machen. Es ist allerdings möglich, daß die Widerstandszunahme ebenfalls auf die vorher angesprochenen Kontaktierungsprobleme zurückzuführen ist, daß also der halbleitende Beitrag senkrecht zu b für den Anstieg ausschlaggebend ist, während der wahre Widerstand ρ_b womöglich bis hinab zu T_{MI} metallisch verläuft. Dafür spricht auch, daß von Probe $\beta 7\#1$ bis zur Probe $\beta 7\#3$ die Widerstandszunahme geringer ausfällt, daß also der Anstieg unmittelbar oberhalb T_{MI} umso schwächer ausgeprägt ist, je "metallischer" die Probe zwischen 300 K und 240 K ist.

Unabhängig von den genannten Unterschieden zeigen alle untersuchten Proben aus dem Selbstfluß aber deutlich eine starke Widerstandszunahme bei ungefähr 130 K, die den MI-Übergang kennzeichnet. Dieser Widerstandssprung zeigt bezüglich Abkühlen und Aufwärmen keine Hysterese, was vermuten läßt, daß es sich um keinen Übergang 1. Ordnung handelt.

In Abbildung 3.8 ist der spezifische Widerstand der "metallischsten" Probe $\beta 7\#3$ logarithmisch über $1/T$ aufgetragen. In einer solchen sog. Arrhenius-Auftragung

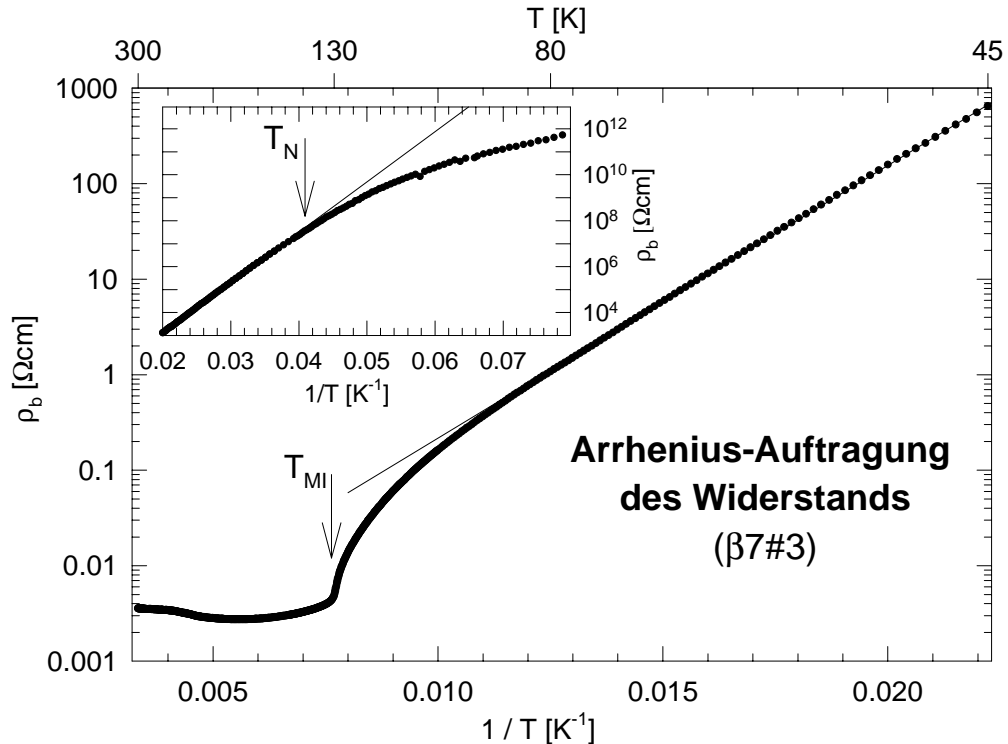


Abbildung 3.8: Arrhenius-Auftragung des Widerstands oberhalb von 45 K (Hauptgraph, Vierpunkt-Messung) und bei tieferen Temperaturen bis hinab zu 12 K (links oben, Zweipunkt-Messung im Hochohm-Probenhalter).

erhält man für ein thermisch aktiviertes Verhalten des Widerstands gemäß $\rho \sim \exp(E_g/2k_B T)$, wie es für die Anregung über eine Bandlücke E_g charakteristisch ist, eine Gerade der Steigung $E_g/2k_B$. Bei Temperaturen unterhalb des MI-Übergangs ergibt sich in Abbildung 3.8 zunächst noch keine Gerade, was eventuell durch für eindimensionale Systeme charakteristische Fluktuationen oder durch das kontinuierliche Öffnen einer temperaturabhängigen Energielücke begründet sein könnte. Erst bei noch tieferen Temperaturen beobachtet man dann ein thermisch aktiviertes Verhalten gemäß $\rho \sim \exp(E_A/k_B T)$. Eine Anpassung an die Meßdaten zwischen 80 K und 45 K ergibt eine Aktivierungsenergie von $E_A = E_g/2 \approx 0.05$ eV. Alle untersuchten $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ -Proben zeigten dieses Verhalten mit ähnlichen Aktivierungsenergien von $E_A = (0.050 \pm 0.005)$ eV.

Der in Abbildung 3.8 eingefügte Graph beinhaltet, ebenfalls in Arrhenius-Darstellung, den Tieftemperaturwiderstand, der in Zweipunkt-Kontaktierung im sog. Hochohm-Probenhalter (s. Kap. 2.2.1) gemessen wurde. Unterhalb ungefähr 25 K weichen die Meßdaten vom linearen Verlauf und damit vom zuvor beschriebenen aktivierten Verhalten ab, was in Zusammenhang mit dem Einsetzen der langreichweitigen magnetischen Ordnung stehen könnte. Bei $T_N = 24$ K tritt ein magnetischer Phasenübergang ein, der später anhand von Messungen der magnetischen Suszeptibilität ausführlicher diskutiert wird, da in diesen Messungen eine deutlichere Signatur des Übergangs beobachtet werden kann.

Abbildung 3.9 zeigt die Ableitung der Arrhenius-Auftragung der Probe $\beta 7\#3$ über der Temperatur, zusammen mit der zweier weiterer Proben aus dem Selbstfluß, die bei hohen Temperaturen metallische Leitfähigkeit aufweisen. Anhand dieser Auftragung wurde die Temperatur des MI-Übergangs T_{MI} aus dem Ansatz (Onset) der

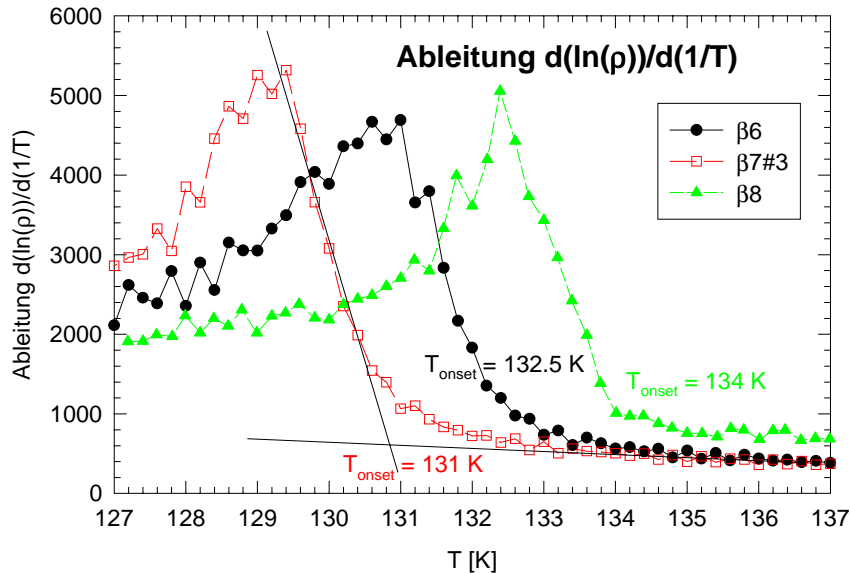


Abbildung 3.9: Logarithmische Ableitung des Widerstands dreier Proben aus dem Selbstfluß zur Bestimmung der Übergangstemperatur T_{MI} , die am Onset des Peaks abgelesen wurde ($T_{MI} := T_{onset}$).

Peak-artigen Struktur bestimmt, die sich aus der starken Zunahme des Widerstands beim MI-Übergang ergibt (gerundet auf 0.5 K). Der Ansatz wurde zur Festlegung von T_{MI} dem Maximum vorgezogen, zum einen, weil dadurch die Übergangstemperaturen besser mit denen aus anderen physikalischen Meßgrößen ermittelten Werten übereinstimmen, und zum anderen, weil bei den druckabhängigen Widerstandsmessungen (s. Kap. 3.1.3) bei den höchsten Drücken in der logarithmischen Ableitung kein deutliches Maximum mehr zu lokalisieren war, der Übergangsansatz dagegen immer bestimmt werden konnte.

In Tabelle 3.3 sind die Übergangstemperaturen aller gemessenen Proben aufgelistet. Kristalle aus den Chargen $\beta 6$ -8 (aus dem Selbstfluß unter Luftausschluß) weisen innerhalb einer Charge gleiche Übergangstemperaturen auf, während sie sich zwischen den jeweiligen Chargen unterscheiden. Bei den Kristallen aus den Chargen $\beta 4$ und $\beta 5$ (aus der Eigenschmelze mit Na-Überschuß, bzw. aus dem Selbstfluß an Luft) dagegen variiert T_{MI} bereits innerhalb einer Charge, d. h. die Übergangstemperaturen einzelner aus derselben Charge stammender Kristalle unterscheiden sich um einige Kelvin. Aus den Chargen $\beta 3$ und $\beta 9$ (aus der Eigenschmelze, bzw. an Luft ausgelagert) wurde jeweils nur ein Kristall gemessen, weshalb sich nichts über die Homogenität dieser Chargen aussagen läßt.

Die bei Raumtemperatur metallischen Proben haben tendenziell höhere Übergangstemperaturen als die halbleitenden, was zusammen mit den Ergebnissen zur Na-Dotierungsabhängigkeit in [Yamada99] impliziert, daß der Na-Gehalt x dieser Proben näher bei $1/3$ liegen müßte.

T_{MI}	Probe	$\frac{d\rho}{dT}$ für $T \gg T_{MI}$
134 K ²	$\beta 8$	metallisch
132.5 K ²	$\beta 6$	metallisch
131 K ²	$\beta 7$	metallisch
126 K-132 K ³	$\beta 5$	halbleitend
126 K-130 K ³	$\beta 4$	halbleitend
130 K ⁴	$\beta 3$	halbleitend
123 K ⁴	$\beta 9$	halbleitend

Tabelle 3.3: Gemessene Übergangstemperaturen T_{MI} .

Ein genügend hohes T_{MI} allein scheint aber keine hinreichende Bedingung für metallische Leitfähigkeit zu sein, zumal ein halbleitender Kristall der Charge $\beta 5$ mit $T_{MI} = 132$ K eine höhere Übergangstemperatur als die metallischen Kristalle der Charge $\beta 7$ aufweist. Womöglich ist auch, wie von Yamada et al. schon angedeutet, die Perfektion der Kristalle ausschlaggebend, was dann für eine höhere Qualität der Kristalle aus dem Selbstfluß unter Luftausschluß sprechen würde.

Selbst unter den Chargen mit den metallischen Kristallen variiert T_{MI} , bei den

² T_{MI} aller gemessenen Kristalle einer Charge identisch

³ T_{MI} aller gemessenen Kristalle einer Charge variiert innerhalb des angegebenen Bereichs

⁴nur ein einziger Kristall der Charge wurde gemessen

hier untersuchten Proben von 131 K bis 134 K. Ob dafür minimal unterschiedliche Na-Stöchiometrien oder Störstellenkonzentrationen (Gitterdefekte, Unordnung, o. ä.) verantwortlich sind, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Die in [Yamada99] veröffentlichte Widerstandsmessung deckt sich ungefähr mit der unserer Probe $\beta 7\#3$ ($T_{MI} = 131$ K). Die von den Autoren genannte Übergangstemperatur von 136 K wurde allerdings durch die Position der Spitze der Lambda-Anomalie in der spezifischen Wärme definiert. Da höchstwahrscheinlich für beide Meßmethoden in [Yamada99] die gleichen Proben verwendet wurden, kann man davon ausgehen, daß die in Tabelle 3.3 aufgelisteten Übergangstemperaturen nur wegen der unterschiedlichen Meßmethode kleiner als die von Yamada et al. angegebenen 136 K sind.

In Abbildung 3.10 ist der Verlauf des spezifischen Widerstands der metallischen Probe $\beta 7\#3$ bei hohen Temperaturen bezüglich Abkühlen und Aufwärmen dargestellt. In der Auftragung sind deutlich die Signaturen von zwei Phasenübergängen zu erkennen.

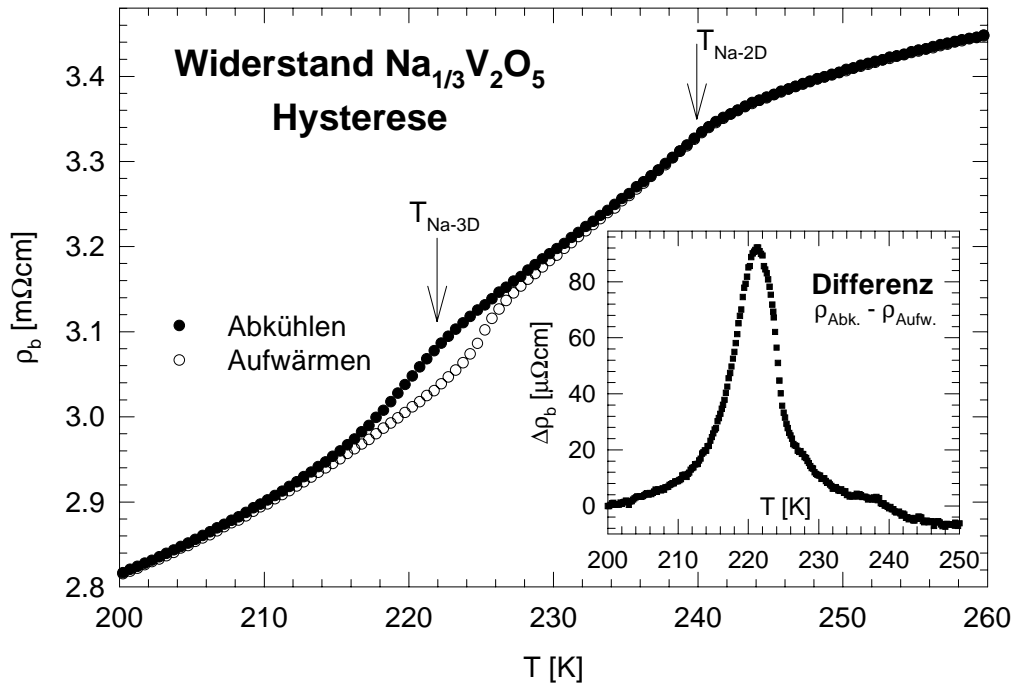


Abbildung 3.10: Abkühl- und Aufwärmessungen des Widerstands bei hohen Temperaturen (Hauptgraph) und Differenzkurve zur Verdeutlichung der auftretenden Hysterese (rechts unten).

Bei etwa 240 K, hier T_{Na-2D} genannt, tritt ein Knick im Widerstandsverlauf auf, der Widerstand fällt unterhalb T_{Na-2D} rascher ab. Dieser Knick trat bei allen untersuchten metallischen Proben auf und wurde auch schon von Yamada et al. beobachtet [Yamada99].

Desweiteren bildet sich unterhalb von 230 K eine markante Hystereseschleife zwischen Abkühl- und Aufwärmessung aus. Da die Hysterese wiederum bei allen

untersuchten Proben mit metallischer Leitfähigkeit zu beobachten war, muß ihr wohl eine intrinsische Eigenschaft der stöchiometrischen Verbindung zugrundeliegen, höchstwahrscheinlich ein weiterer Phasenübergang des $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ (s. Kap. 3.1.4). Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum ersten Mal darauf hingewiesen, daß im Temperaturbereich zwischen 250 K und 215 K zwei unterscheidbare Phasenübergänge auftreten [Obermeier02] und nicht nur einer, wie bisher bekannt. Der in Abbildung 3.10 eingefügte Graph, der die Differenz der Widerstandsmessungen beim Abkühlen und Aufwärmen zeigt, verdeutlicht die ausgeprägte Hysterese, die diesen zweiten Phasenübergang markiert. Als Übergangstemperatur, im folgenden als T_{Na-3D} bezeichnet, wird die Temperatur festgelegt, bei der sich die größte Differenz ausbildet, hier also $T_{Na-3D} = 222$ K.

Die Signaturen dieser beiden Übergänge waren nur in den Proben $\beta 6-8$ aus dem Selbstfluß (unter Luftausschluß) zu sehen. Die Übergangstemperaturen T_{Na-2D} und T_{Na-3D} waren im Gegensatz zu T_{MI} bei allen Chargen $\beta 6-8$ gleich.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß nur Kristalle der Chargen $\beta 6-8$ aus dem Selbstfluß unter Luftausschluß metallische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen besitzen. Sie weisen bei $T_{Na-2D} = 240$ K einen schon von Yamada et al. berichteten Knick [Yamada99] und bei $T_{Na-3D} \approx 222$ K eine erstmals im Laufe dieser Arbeit beobachtete thermische Hysterese im Widerstandsverlauf auf. Sie durchlaufen einen MI-Übergang zwischen 131 K und 134 K.

Alle anderen Proben sind halbleitend im gesamten Temperaturbereich und lassen keine Anomalie im Widerstand bei T_{Na-2D} oder T_{Na-3D} erkennen. Die Übergangstemperaturen T_{MI} dieser Proben sind, falls überhaupt noch eine Signatur davon im Widerstand zu identifizieren ist, tendenziell geringer als die der metallischen Proben.

Thermokraft

Messungen der Thermokraft sind meistens schwierig zu analysieren, da schon die theoretische Behandlung dieser Transportgröße einige Vorkenntnisse, bzw. Annahmen voraussetzt (z. B. über den vorherrschenden Ladungstransport und auf welchen Energieskalen er stattfindet), um überhaupt von einem geeigneten Modell ausgehen und dann die zugehörigen Transportintegrale in speziellen Fällen und/oder mit gewissen Näherungen lösen zu können. Selbst dann ergeben sich oft Gleichungen für die Thermokraft, die von Größen abhängen, die zunächst unbekannt (z. B. Bandstruktur $E(\mathbf{k})$ oder Streuung $\tau(\mathbf{k})$), oder experimentell nicht direkt zugänglich sind (z. B. Energieabhängigkeit der Streuung oder der Leitfähigkeit).

Im folgenden werden einige Formeln für die Thermokraft angegeben, die das charakteristische Verhalten von Metallen, Bandhalbleitern und Halbleitern aufgrund von Lokalisierung beschreiben, um mit den durchgeführten Messungen vergleichen zu können:

Bei Systemen, in denen delokalisierte Ladungsträger breite Bänder bilden, setzt man für die Berechnung der Thermokraft (so wie die anderer Transportgrößen) bei der (unter Annahme nur kleiner Abweichungen von der Gleichgewichtsverteilung) linearisierten Boltzmann-Gleichung in Relaxationszeit-Näherung an.

- Für Metalle erhält man, wenn man die Transportintegrale durch die Leitfähigkeit substituiert, die bekannte Mott-Formel [Barnard72]

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (3.1)$$

Im Falle des freien Elektronengases ergibt sich (unter der Annahme $\tau(E) \sim E^m$)

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e E_F} \left(\frac{3}{2} + m \right) \quad (3.2)$$

Die Thermokraft von Metallen hängt also linear von der Temperatur ab, geht gegen 0 für $T \rightarrow 0$ und ist betragsmäßig klein, typischerweise zwischen 0.1 und 1 $\mu\text{V/K}$, was ungefähr dem Bruchteil $k_B T / E_F$ von k_B / e ($\approx 86 \mu\text{V/K}$) entspricht. Das Vorzeichen der Thermokraft ist negativ, wenn der Transport allein über Elektronen erfolgt. Wird er jedoch von Löchern getragen, so wird $\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E}$ in Gl. 3.1 negativ und die Thermokraft S damit positiv. Tragen sowohl Elektronen als auch Löcher bei, dann werden die einzelnen Beiträge mit den jeweiligen Leitfähigkeiten gewichtet

$$S_{ges} = \frac{\sigma_e S_e + \sigma_h S_h}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (3.3)$$

- Für Bandhalbleiter erhält man (unter der Annahme $\tau(E) \sim E^m$) [Smith78]

$$S_e = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_L - E_F}{k_B T} + \frac{5}{2} + m \right) \quad (\text{Elektronen}) \quad (3.4)$$

$$S_h = +\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T} + \frac{5}{2} + m \right) \quad (\text{Löcher}) \quad (3.5)$$

Dabei bezeichnen E_L und E_V die Bandkanten des Leitungs- und Valenzbandes. Wiederum ist S negativ bei n -Leitern und positiv bei p -Leitern. Treten beide Arten von Ladungsträgern auf, so gilt für die Gesamt-Thermokraft ebenfalls die Wichtung 3.3. Die Thermokraft intrinsischer Bandhalbleiter mit idealer Elektron-Loch-Symmetrie müßte demnach sogar verschwinden. In realen Systemen existiert jedoch zumeist ein Unterschied in der Beweglichkeit der beiden Ladungsträgerarten, der bewirkt, daß $S \neq 0$. Der Betrag der Thermokraft von Halbleitern ist bei Raumtemperatur schon sehr groß, typischerweise zwischen 100 und 1000 $\mu\text{V/K}$, und kann für $T \rightarrow 0$ sogar divergieren.

In halbleitenden Systemen mit geringen Ladungsträgerdichten und sehr schmalen Bändern, in denen die Ladungsträger zur Lokalisierung neigen, sei es durch die Ausbildung "Kleiner Polaronen" (bei entsprechend starker Elektron-Phonon-Wechselwirkung) oder durch die Wechselwirkung der Ladungsträger untereinander, wenn also der Ladungstransport eher in einem lokalen Bild durch (möglicherweise korrelierte) Hüpfprozesse zu beschreiben ist als in einem delokalisierten Bild, dann ist der

Wellenvektor \mathbf{k} keine gute Quantenzahl mehr und die im Ein-Teilchen-Bild operierende Boltzmann-Transporttheorie nicht mehr geeignet die Transporteigenschaften zu beschreiben [Chaikin76]. Chaikin und Beni greifen auf den Kubo-Formalismus zurück um die Transportkoeffizienten von wechselwirkenden-Vielteilchen-Systemen abzuleiten. Demnach ist die Thermokraft ganz allgemein gegeben durch

$$S = -\frac{S^{(2)}/S^{(1)}}{T} + \frac{\mu/e}{T} \quad (3.6)$$

wobei μ das chemische Potential und $S^{(1)}$, $S^{(2)}$ die Transportintegrale bezeichnen, die nun im Kubo-Formalismus Vielteilchen-Operatoren enthalten. Im Limes $T \rightarrow \infty$ werden $S^{(1)}$ und $S^{(2)}$ konstant und der erste Summand in Gleichung 3.6 geht gegen 0.

Für das chemische Potential im zweiten Summanden gilt

$$\frac{\mu}{T} = -\left(\frac{\partial \Sigma}{\partial N}\right)_{E,V}, \quad (3.7)$$

wobei Σ die Entropie, N die Teilchenzahl, E die innere Energie und V das Volumen des Systems bezeichnen. Die Entropie Σ läßt sich im Grenzfall hoher Temperaturen aus der Entartung g berechnen $\Sigma = k_B \ln g$; eingesetzt in Gleichung 3.7 folgt

$$\frac{\mu}{T} = -k_B \left(\frac{\partial \ln g}{\partial N}\right)_{E,V} \quad (3.8)$$

Insgesamt folgt für die Thermokraft

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{k_B}{e} \frac{\partial \ln g}{\partial N}, \quad (3.9)$$

deren Bestimmung sich nun auf das kombinatorische Problem der Berechnung der Konfigurationsentropie reduziert.

Chaikin und Beni haben Systeme berechnet, in denen N Teilchen zufällig, aber unter bestimmten Einschränkungen, auf N_A Plätze verteilt werden. Sie diskutieren verschiedene Fälle im Rahmen des erweiterten Hubbard-Modells, immer im Hochtemperatur-Limes $T \gg t$ (t Hüpfamplitude), aber für verschieden starke Coulombwechselwirkungen U (lokal) und V_j (zwischen Teilchen, die j Plätze voneinander entfernt sind).

- Für spinlose Fermionen mit vernachlässigbarer Coulombwechselwirkung ($k_B T \gg V_j, t$), von denen aufgrund des Pauli-Prinzips maximal ein Teilchen pro Platz erlaubt ist, erhält man die schon früher von Heikes und Mitarbeitern gefundene und nach ihm benannte Heikes-Formel [Heikes61]

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{k_B}{e} \ln \frac{1-c}{c}, \quad (3.10)$$

wobei c das Verhältnis von Teilchen zu Plätzen $c = N/N_A$ darstellt. Die Heikes-Formel 3.10 ist jedoch wegen der Voraussetzung spinloser Fermionen nur dann geeignet reale Systeme zu beschreiben, wenn eine ausreichend hohe Spinpolarisation der Ladungsträger besteht, beispielsweise bei spinabhängiger Bandaufspaltung oder wenn die als Hopping-Zentren fungierenden Ionen in High-Spin-Anordnung vorliegen.

- Für Fermionen mit Spin und vernachlässigbarer Coulombwechselwirkung ($k_B T \gg U, V_j, t$), so daß maximal zwei Teilchen pro Platz erlaubt sind (mit dann entgegengesetztem Spin), erhält man eine modifizierte Form der Heikes-Formel

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{k_B}{e} \ln \frac{2-c}{c} \quad (3.11)$$

Sie gibt den Wert der Thermokraft im unkorrelierten Limes des Hubbard-Modells an.

- Für Fermionen mit Spin und starker lokaler Coulombabstoßung ($U \gg k_B T \gg V_j, t$), so daß die maximal erlaubte Besetzung mit zwei Teilchen entgegengesetzten Spins pro Platz die Energie U kostet, erhält man eine weitere Modifikation der Heikes-Formel

$$S(T \rightarrow \infty) = -\frac{k_B}{e} \ln \frac{2(1-c)}{c} \quad (3.12)$$

Sie gibt den Wert der Thermokraft im atomaren Limes des Hubbard-Modells an, solange das Band nicht genau halb gefüllt ist (Divergenz in Gl. 3.12 für Halbfüllung $c = 1$). Bei Halbfüllung gilt die gleiche Überlegung wie schon beim Bandhalbleiter: $S = 0$ für ideale Elektron-Loch-Symmetrie (in realen Systemen aber praktisch nie erfüllt)

Aus den Gleichungen 3.10 – 3.12 erkennt man, daß die Thermokraft von Systemen mit schmalen Bändern oder lokalisierten Ladungsträgern im Limes hoher Temperaturen ($k_B T \gg t$) konstant ist. Das Vorzeichen wird von der Art der Ladungsträger bestimmt: ist das Band weniger als zur Hälfte mit Elektronen gefüllt ($c < 1$), so ist $S < 0$ (Elektron-artig), ist es mehr als zur Hälfte mit Elektronen gefüllt ($c > 1$), so ist $S > 0$ (Loch-artig). Der Betrag hängt von der Ladungsträgerdichte ab (und von der Anzahl der Zustände, die besetzt werden können): je kleiner c , desto größer $|S|$. Er ist von der Größenordnung k_B/e ($\approx 86 \mu\text{V/K}$) und damit viel größer als im metallischen Fall (Gleichung 3.2).

Die bisher mit den Gleichungen 3.1 – 3.12 ausgedrückte Thermokraft beschreibt den Anteil an der Gesamt-Thermokraft, der von der direkten Auswirkung des Temperaturgradienten auf die Ladungsträger herrührt und Diffusionsthermokraft genannt wird. Oft kann noch ein zusätzlicher Beitrag zur Gesamt-Thermokraft beobachtet werden, hervorgerufen vom sog. "phonon drag"-Effekt: Aufgrund des Temperaturgradienten stellt sich ein Strom von Phononen von der wärmeren zur kälteren Seite ein, der die Ladungsträger wegen der nicht mehr isotropen Streuung förmlich mitreißt und somit die Thermokraft erhöht (der "phonon drag"-Beitrag hat also dasselbe Vorzeichen wie die Diffusionsthermokraft). Dieser Effekt verschwindet für $T \rightarrow 0$ mit T^3 , wird maximal bei ungefähr einem Sechstel der Debye-Temperatur und fällt dann zu hohen Temperaturen mit $1/T$ ab.

Abbildung 3.11 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Thermokraft über der Temperatur dreier unterschiedlicher Kristalle der β -Phase: einer aus Charge $\beta 6$, deren Kristalle bei $T > T_{MI}$ ein metallisches Widerstandsverhalten aufweisen, einer

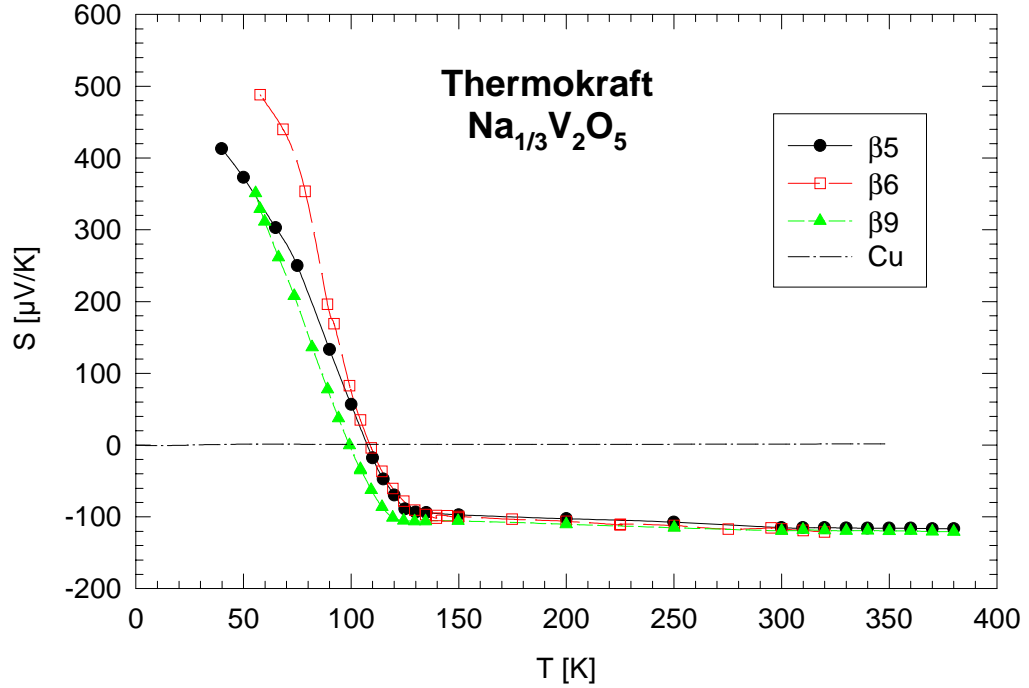


Abbildung 3.11: Thermokraft eines im Hochtemperatur-Widerstand metallischen Einkristalls ($\beta 6$) und zweier halbleitender Kristalle ($\beta 5$ und $\beta 9$) über der Temperatur. Im Vergleich dazu die verschwindend geringe Thermokraft von Kupfer $|S(T)| < 2 \mu\text{V/K}$.

aus Charge $\beta 5$, deren Kristalle halbleitend sind, und einer aus der an Luft ausgelagerten Charge $\beta 9$, ebenfalls halbleitend im gesamten Temperaturbereich. Die Thermokraft aller drei Proben ist oberhalb Raumtemperatur innerhalb der Fehlergrenzen konstant um $-120 \mu\text{V}$ bis $-115 \mu\text{V}$, nimmt unterhalb Raumtemperatur leicht zu bis etwa auf $-100 \mu\text{V}$ bei 140 K, dann erfolgt eine starke Zunahme unterhalb T_{MI} . Die Messungen werden durch Temperaturen begrenzt, unterhalb denen der Widerstand der Proben so hoch wird, daß Aufladungseffekte eine akkurate Messung der Thermospannung unmöglich machen (hier um etwa 50 K).

Das negative Vorzeichen der Thermokraft oberhalb T_{MI} läßt auf Elektron-artigen Ladungstransport schließen. Die Änderung des Vorzeichens von $S(T)$ durch die rasche Zunahme unterhalb von T_{MI} deutet darauf hin, daß sich der Leitungsmechanismus oder die Sorte der dominierenden Ladungsträger, bzw. ihre Beweglichkeit ändert.

Die Temperaturen, unterhalb denen der steile Anstieg einsetzt, entsprechen ungefähr den Übergangstemperaturen T_{MI} aus den Widerstandsmessungen (Tab. 3.3) und lassen sich probenabhängig ähnlich wie in Tabelle 3.3 einordnen. Die höchste Übergangstemperatur (ca. 133 K) weist die Probe $\beta 6$ auf (deren Thermokraft unterhalb T_{MI} auch am steilsten verläuft), unmittelbar gefolgt von $\beta 5$ (knapp unterhalb ca. 133 K), bzw. bei den gewählten Schrittweiten kaum zu unterscheiden. Der Übergang setzt bei Probe $\beta 9$ erst einige Kelvin tiefer ein (unterhalb ca. 124 K).

Die Korrelation der Temperaturen, unterhalb denen der Anstieg einsetzt, mit

den aus Widerstandsmessungen ermittelten Übergangstemperaturen T_{MI} und die Tatsache, daß der Anstieg ein zur Thermokraft $S(T > 135 \text{ K})$ entgegengesetztes Vorzeichen hat, macht es sehr unwahrscheinlich, daß die starke Zunahme auf dem "phonon drag"-Effekt beruht.

Die Thermokraft der Probe $\beta 6$ verläuft oberhalb T_{MI} im Gegensatz zum elektrischen Widerstand nicht metallisch, man würde gemäß Gleichung 3.2 einen betragsmäßig viel kleineren Seebeck-Koeffizienten S erwarten, der proportional zur Temperatur T gegen 0 für $T \rightarrow 0$ extrapolieren müßte, zudem besteht kein wesentlicher Unterschied zu den Meßkurven $S(T > T_{MI})$ der im Widerstandsverlauf halbleitenden Proben $\beta 5$ und $\beta 9$.

Möglicherweise könnte die schon in Kap. 2.2.1 angesprochene Problematik der Kontaktierung zur Messung stark anisotroper Transportgrößen wie ρ und S hierfür verantwortlich sein. Im Gegensatz zu den Widerstandsmessungen, für die Vierpunkt-Messungen mit aufwendig hergestellten Kontakten notwendig waren um metallische Leitfähigkeit nachweisen zu können, waren die Proben für Messungen der Thermokraft einfach zwischen zwei Kupferstiften eingespannt (s. Kap. 2.2.1), was somit eine Zweipunkt-Methode darstellt. Da in Zweipunkt-Kontaktierung nie ein metallischer Widerstandsverlauf gemessen werden konnte, sondern immer hochohmige halbleitende Anteile aus Richtungen senkrecht zur b-Achse dominierten, liegt es nahe, daß auch die in Zweipunkt-Kontaktierung gemessene Thermokraft von senkrecht zur b-Achse ablaufenden Transportvorgängen bestimmt wird.

Eine quantitative Analyse der gemessenen Thermokraft gestaltet sich schwierig. Bringt man die starke Zunahme unterhalb T_{MI} mit Bandhalbleitung nach Gleichung 3.5 in Verbindung ($S \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty$) und versucht aus einer Anpassung den energetischen Abstand $\Delta E = E_F - E_V$ zu ermitteln, so scheitert man daran, daß sich erst unterhalb 80 K eine temperaturunabhängige Aktivierungsenergie einstellt (s. Arrhenius-Auftragung des Widerstands Abb. 3.8), aber unterhalb 80 K nicht genügend Meßpunkte vorhanden sind, bzw. das Temperaturintervall zu klein für eine zuverlässige Anpassungsprozedur ist.

Oberhalb T_{MI} ergibt sich das Problem, nach welchem Modell die Thermokraft quantitativ beschrieben werden soll. Nachdem der Thermokraft metallisches Verhalten nach Gl. 3.2 bereits weiter oben abgesprochen wurde, kann man versuchen Gl. 3.4 (Bandhalbleitung) an die Meßwerte anzupassen. Die Temperaturabhängigkeit von $S(T > T_{MI})$ ist aber so schwach, daß $\Delta E = E_L - E_F < 5 \cdot 10^{-7} \text{ eV}$ abgeschätzt werden kann. Akzeptiert man diese geringe Energiedifferenz (Annahme eines entarteten Halbleiters), so würde sich für den Exponenten m der Energieabhängigkeit der Streuzeit τ ein Wert zwischen -1.0 und -1.2 ergeben ($m = -1$ liefert $S = -129 \mu\text{V/K}$).

Geht man andererseits von sehr schmalen Bändern oder gar lokalisierten Ladungsträgern und Hopping-Transport aus, so stellt sich die Frage, welche der für diesen Fall aufgezählten Gleichungen 3.10-3.12 zutrifft und welchen Wert man für die Dichte c darin einsetzen soll, da man nicht weiß, wieviele Plätze N_A in die Hüpfprozesse des einen Elektrons pro Formeleinheit $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ involviert sind. Aus Abbildung 3.12 lassen sich verschiedene Interpretationsmöglichkeiten ablesen. Aufgetragen sind die

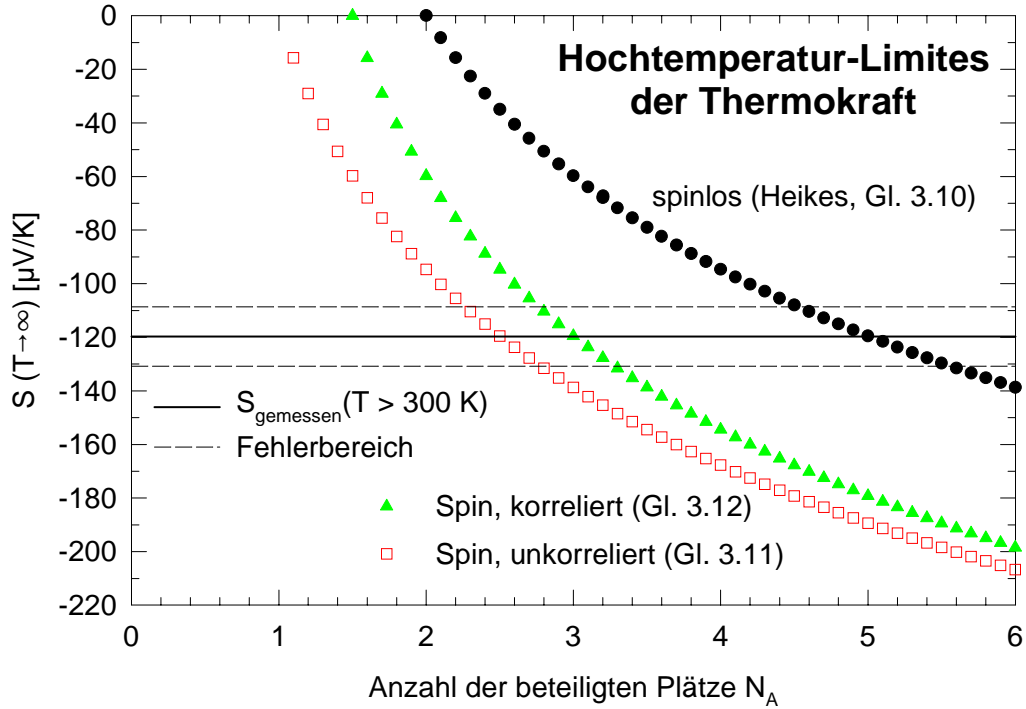


Abbildung 3.12: Gemessene Hochtemperatur-Thermokraft im Vergleich zu den im Limes hoher Temperaturen nach Gleichungen 3.10-3.12 berechneten Werten, in Abhängigkeit von den verfügbaren Hopping-Plätzen N_A .

verschiedenen Werte der Thermokraft im Hochtemperatur-Limes, wie sie aus den Gleichungen 3.10-3.12 berechnet wurden, in Abhängigkeit von der Anzahl N_A der Plätze, über die die Hüpfprozesse ablaufen könnten.

Die gemessene konstante Hochtemperatur-Thermokraft von $S \approx -120 \mu\text{V/K}$ ist betragsmäßig zu klein, als daß alle sechs Vanadium-Ionen beteiligt sein sollten.

Folgt man den Überlegungen Goodenoughs, daß die zwei V2-Plätze eigentlich ein V–O–V-Orbital bilden [Goodenough70] und damit nur als ein einzelner Platz gewertet werden sollten ($N_A = 5$), so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit der Heikes-Formel 3.10. Diese setzt allerdings Transport durch spinlose Fermionen voraus, deren Realisierung im hier vorliegenden Fall des quasi-eindimensionalen β - $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ bestenfalls durch Spin-Ladungs-Trennung vorstellbar ist.

Im Falle des Transports durch spinbehaftete unkorrelierte Fermionen (Gl. 3.11) ergibt sich numerisch für $N_A = 2.5$ die beste Übereinstimmung. Treten zusätzlich Korrelationen auf, sagt Gleichung 3.12 drei beteiligte Hopping-Zentren voraus ($N_A = 3$), was beispielsweise beim Transport parallel zur b-Achse über die beiden V1-Plätze und das von Goodenough propagierte V2–O–V2-Orbital denkbar wäre.

Diesen Interpretationen sollte man aber nicht zu großes Gewicht beimessen, falls die weiter oben angestellte Überlegung zutrifft, daß die hier vorgestellten Thermokraftmessungen aufgrund der Zweipunkt-Kontaktierung von Transportprozessen senkrecht zur b-Achse dominiert werden, weil dann jedwede Aussage über die Anzahl der beteiligten Plätze rein spekulativ wäre.

Die hier durchgeführten und in Abb. 3.11 vorgestellten Messungen stimmen mit Messungen aus der Literatur überein, was den Verlauf bei hohen Temperaturen betrifft. Sienko et al. berichten, daß die Thermokraft von 273 K bis 500 K konstant $S = -116 \pm 5 \mu\text{V}$ beträgt [Sienko66]. Die Messung von Perlstein et al. verläuft von 300 K bis 150 K konstant bei $S = -135 \mu\text{V}$ [Perlstein68]. Unterhalb 150 K nimmt S betragsmäßig allmählich zu um dann unterhalb 120 K noch stärker anzusteigen (aber nicht so abrupt wie in Abb. 3.11), allerdings mit negativem Vorzeichen (bis zu $S(70 \text{ K}) = -225 \mu\text{V}$), also entgegengesetzt zu den hier präsentierten Messungen in Abb. 3.11. Dabei kann es sich nicht um einen simplen Vorzeichenfehler durch versehentliche Vertauschung der Polarität handeln, weil die Messungen in beiden Fällen oberhalb 150 K im Vorzeichen übereinstimmen.

Eine mögliche Ursache für dieses gegensätzliche Verhalten könnte darin begründet sein, daß die von Perlstein et al. verwendeten Kristalle von der exakten Stöchiometrie $x = 1/3$ abweichen, wie die in [Perlstein68] abgebildeten Messungen des elektrischen Widerstands (halbleitend im gesamten Temperaturbereich, kein Anzeichen des MI-Übergangs) und der magnetischen Suszeptibilität (kein Hinweis auf einen magnetischen Ordnungsübergang) vermuten lassen, und daß eine starke Stöchiometrieabweichung die elektronische Struktur so sehr ändert, daß sich der Charakter der Majoritätsladungsträger zwischen Loch-artig und Elektron-artig ändert.

Magnetische Suszeptibilität

Die magnetische DC-Suszeptibilität (Abbildung 3.13) gehorcht oberhalb T_{MI} einem Curie-Weiß-Gesetz der Form

$$\chi_{CW}(T) = \frac{C}{T - \Theta}$$

Dabei bezeichnet C die Curie-Konstante und Θ die paramagnetische Curie-Weiß-Temperatur. Die aus einer Anpassung erhaltenen Werte $\Theta \approx -150 \text{ K}$ und $C \approx 0.44 \frac{\text{emu K}}{\text{mol(V}^{4+})}$, bzw. das daraus abgeleitete effektive magnetische Moment von $1.9 \mu_B$ pro V^{4+} -Ion (und damit auch pro Formeleinheit $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$), stimmen mit der Literatur überein, in der Werte für μ_{eff} im Bereich $1.9\mu_B < \mu_{eff} < 2.2\mu_B$ angegeben werden [Goodenough70, Schlenker79, Yamada99].

Die Übergänge bei $T_{Na-2D} = 240 \text{ K}$ und $T_{Na-3D} = 222 \text{ K}$ hinterlassen in der magnetischen Suszeptibilität keine merklichen Anzeichen, was bedeutet, daß die magnetischen V^{4+} -Ionen daran nicht beteiligt sind.

Im Gegensatz dazu bewirkt der Metall-Isolator-Übergang eine deutliche Abweichung vom Curie-Weiß-Verhalten unterhalb von T_{MI} .

Unterhalb von $T_N = 24 \text{ K}$ erfolgt eine starke Zunahme der Suszeptibilität, die das Einsetzen der magnetischen Ordnung anzeigt. Dieser große Anstieg wird mit kleinerem Meßfeld noch ausgeprägter, wie dem eingefügten Graph in Abb. 3.13 zu entnehmen ist. Darin sieht man auch den großen Unterschied in den Messungen, je nachdem ob die Probe mit angelegtem Magnetfeld abgekühlt wurde (FC, starke Zunahme unterhalb T_N), oder ohne Feld (ZFC, kleine Spitze bei T_N).

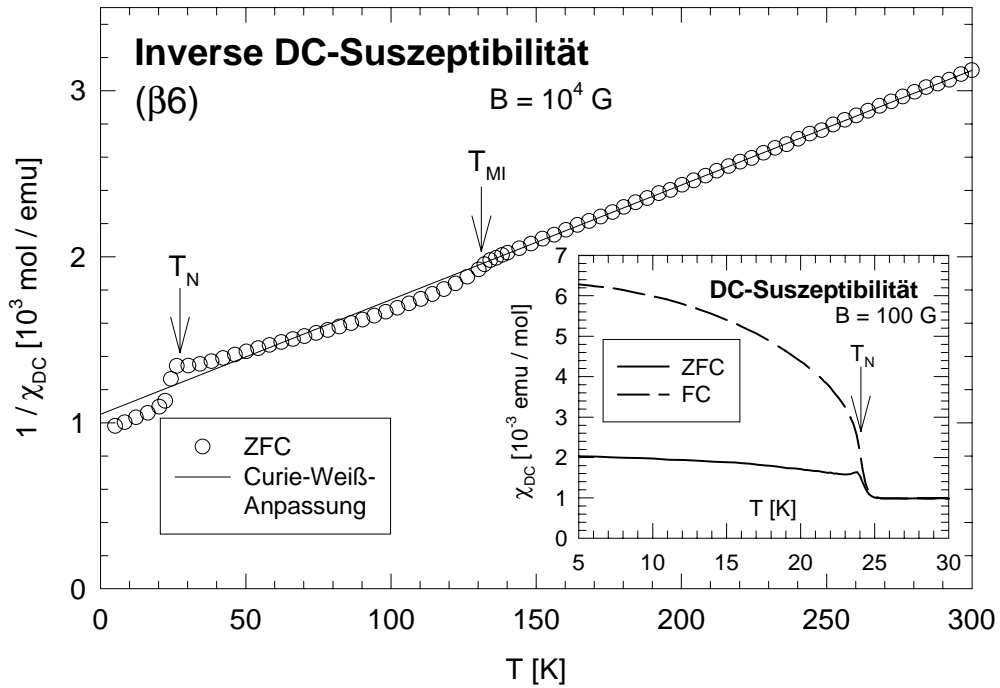


Abbildung 3.13: Inverse magnetische DC-Suszeptibilität von mehreren Einkristallen der Charge $\beta 6$ als Funktion der Temperatur, wobei das angelegte magnetische Meßfeld von $B = 10^4$ G parallel zur b -Achse der Kristalle ausgerichtet war. Die Gerade stellt die Anpassung des paramagnetischen Verhaltens oberhalb T_{MI} an ein Curie-Weiß-Gesetz dar. Der eingesetzte Graph zeigt die magnetische Suszeptibilität, wobei ohne Feld (ZFC), bzw. mit Feld (FC) abgekühlt wurde (Meßfeld $B = 100$ G).

Die in der magnetischen Suszeptibilität beobachtbaren Phasenübergänge bei T_{MI} und T_N erfolgen in den einzelnen Chargen bei unterschiedlichen Temperaturen und in unterschiedlich starker Ausprägung:

In Abbildung 3.14 ist als Signatur des MI-Übergangs die Differenz der gemessenen Suszeptibilität und des bei hohen Temperaturen angepaßten Curie-Weiß-Gesetzes einiger Proben aufgetragen. Der MI-Übergang zeichnet sich in der Suszeptibilität nicht besonders scharf ab und ist deshalb nicht so gut aufzulösen wie im Widerstand (vgl. Abb. 3.9).

Abbildung 3.15 zeigt den magnetischen Phasenübergang derselben Proben. Eingezeichnet sind nur die Meßkurven, die während des Abkühlens mit angelegtem Feld aufgenommen wurden, weil aus ihrem steilen Anstieg beim Übergang T_N ermittelt wurde.

In Tabelle 3.4 sind die in der Suszeptibilität beobachtbaren Übergangstemperaturen aller gemessenen Proben aufgelistet.

Die aus der magnetischen Suszeptibilität gewonnenen Übergangstemperaturen T_{MI} verhalten sich probenabhängig ähnlich wie die Übergangstemperaturen T_{MI} aus Widerstandsmessungen (vgl. dazu Tabelle 3.3). Obwohl T_{MI} aus der Suszeptibilität nicht sehr genau zu bestimmen ist, bestätigt sich die in Tabelle 3.3 vorgenommene Einordnung der Chargen. Bezüglich ihrer Übergangstemperaturen T_N ergibt sich

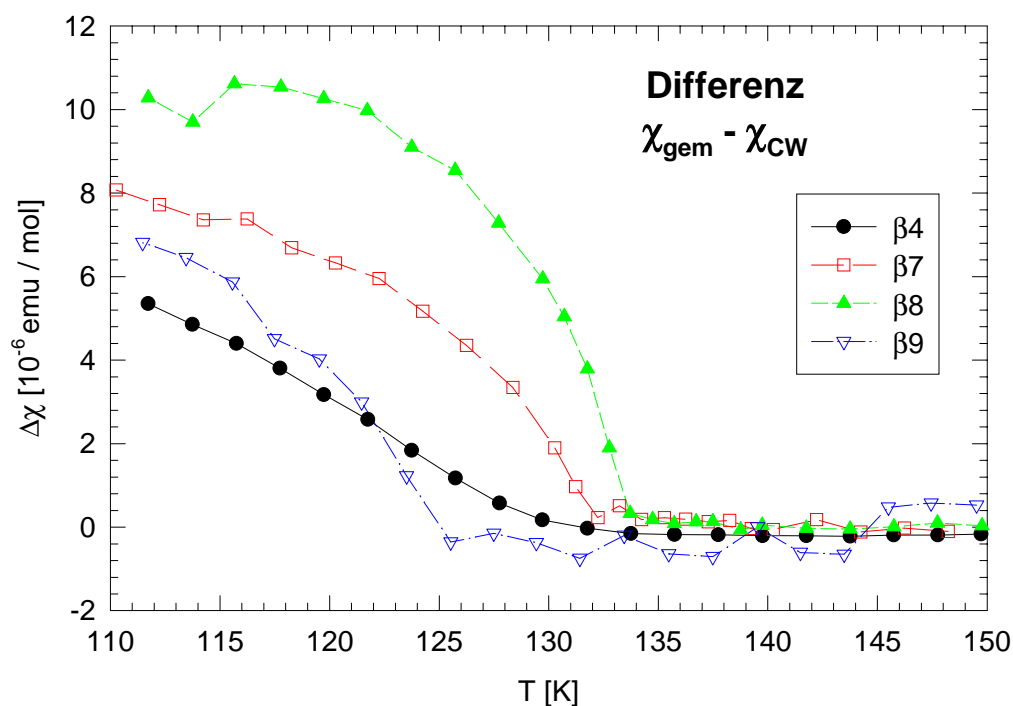


Abbildung 3.14: Abweichung der magnetischen Suszeptibilität unterhalb von T_{MI} vom Curie-Weiß-Verhalten oberhalb T_{MI} als Signatur des MI-Übergangs von Proben aus verschiedenen Chargen.

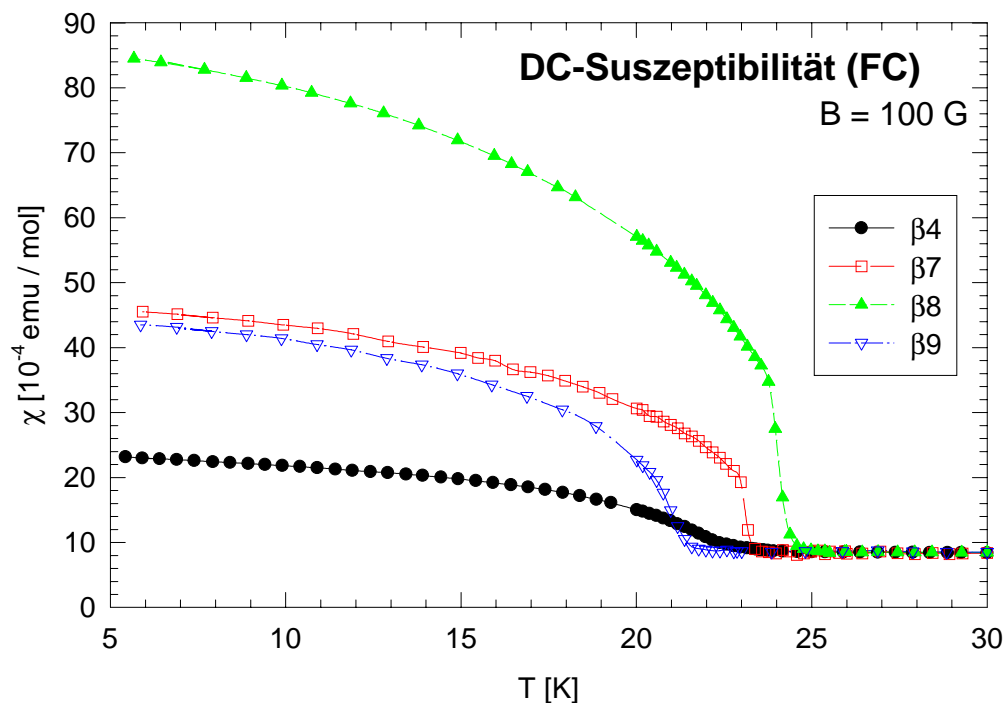


Abbildung 3.15: Magnetische Suszeptibilität im Feld abgekühlter Proben aus verschiedenen Chargen als Signatur des magnetischen Übergangs bei T_N .

T_{MI}	T_N	Probe
133 K ⁵	24.3 K ⁵	$\beta 8$
133 K ⁵	24.3 K ⁵	$\beta 6$
132 K ⁵	23.2 K ⁵	$\beta 7$
— ⁶	20 K-24 K ⁷	$\beta 5$
130 K ⁸	22.5 K ⁸	$\beta 4$
< 125 K ⁹	21.5 K ⁹	$\beta 9$

Tabelle 3.4: Übergangstemperaturen aus der magnetischen Suszeptibilität.

ebenfalls dieselbe Reihenfolge. Auch die Ausprägung der Übergänge, gemessen an der Höhe der Meßsignale in Abb. 3.14 und 3.15, folgt in beiden Fällen dieser Einordnung. Einzig die Meßkurve der Probe $\beta 4$ verläuft in beiden Abbildungen flacher als die der Probe $\beta 9$, obwohl $\beta 4$ die höheren Übergangstemperaturen aufweist. Das liegt wahrscheinlich daran, daß viele Kristalle der Charge $\beta 4$ mit zufälliger Orientierung auf einmal gemessen wurden, während die anderen Messungen an Einkristallen erfolgten, deren b-Achse parallel zum angelegten Feld ausgerichtet war (in dieser Richtung ergibt sich das maximale Signal).

Damit ergibt sich folgendes Bild: Die Kristalle der Chargen $\beta 6$ -8 aus dem Selbstfluß unter Luftausschluß weisen schärfere Übergänge und höhere Übergangstemperaturen auf als die (meisten) anderen Kristalle. Nur ein paar einzelne Kristalle der inhomogenen Charge $\beta 5$ haben annähernd so hohe Werte von T_N wie die Kristalle aus $\beta 6$ -8. Unter den einzelnen Chargen aus dem Selbstfluß (Luftausschluß) gibt es immer noch geringe Unterschiede. T_N der Charge $\beta 7$ ist um etwa 1 K geringer als das von $\beta 6$ und $\beta 8$. Der magnetische Übergang der letztgenannten beiden Chargen setzt zwar ungefähr bei der gleichen Temperatur ein, ist bei $\beta 6$ aber etwas schwächer ausgeprägt als bei $\beta 8$.

Zur magnetischen Strukturbestimmung wurden Neutronenbeugungsmessungen an gepulverten Einkristallen von A. Krimmel aus der Arbeitsgruppe um Prof. Loidl durchgeführt. Dazu wurden Beugungsdiagramme wenig oberhalb T_N (um den Beitrag des Gitters zu erhalten) und tief in der magnetisch geordneten Phase aufgenommen (um den zusätzlichen Beitrag der geordneten magnetischen Momente zu erhalten) und danach die Differenz gebildet um die Bragg-Peaks der magnetischen Ordnung zu separieren. Die Struktur der magnetischen Ordnung konnte aber leider nicht aus diesem Differenzbild bestimmt werden, dazu war der magnetische Beitrag zu klein (man bedenke das Verhältnis von einem magnetischen V^{4+} -Ion zu fünf unmagnetischen V^{5+} -Ionen), es hob sich im Differenzbild kaum ein Peak aus dem Rauschen (Differenz großer Zahlen!) ab [Krimmel02].

⁵ T_{MI} , T_N aller gemessenen Kristalle einer Charge im Rahmen der Auflösung identisch

⁶wurde nur bei tieferen Temperaturen gemessen

⁷ T_N aller gemessenen Kristalle einer Charge variiert innerhalb des angegebenen Bereichs

⁸viele Kristalle der Charge wurden auf einmal gemessen

⁹nur ein einziger Kristall der Charge wurde gemessen

3.1.3 Druckabhängigkeit der Phasenübergänge

Die zuvor schon erörterten Schwierigkeiten die reine b-Richtungskomponente des anisotropen Widerstands zu messen nehmen innerhalb der Druckzelle noch zu, z. B. können sich durch Druckvariation die Positionen der Kontakte leicht verschieben. Deshalb war es nicht möglich verlässliche Absolutwerte des spezifischen Widerstands unter Druck zu messen. Dennoch konnten die charakteristischen Merkmale der verschiedenen Phasenübergänge detektiert werden.

Die Signaturen der zwei Übergänge bei T_{Na-2D} und T_{Na-3D} waren bis zu einem Druck von ungefähr 1 GPa auflösbar und sind im Rahmen der Meßgenauigkeit beide druckunabhängig, was schon einen Zusammenhang zwischen diesen Übergängen erahnen läßt.

Der MI-Übergang, der bis zum höchsten angelegten Druck (ca. 1.7 GPa) verfolgt werden konnte, reagiert im Gegensatz dazu sehr empfindlich auf Druck und verschiebt mit einer Rate von 28 K/GPa zu tieferen Temperaturen, wie in Abbildung 3.16 veranschaulicht ist. Darin ist der Widerstand des bei Normaldruck und hohen Temperaturen metallischen Kristalls $\beta 7\#3$ in der Nähe von T_{MI} bei drei verschiedenen Drücken dargestellt (es wurde auf den Widerstand bei 150 K normiert wegen der problematischen Absolutwertbestimmung).

Die Bestimmung der Druckabhängigkeit der magnetischen Übergangstemperatur $T_N(p)$ erfolgte durch AC-Suszeptibilitätsmessungen mehrerer b||B-orientierter Einkristalle der Charge $\beta 7$ in einer Mutual Inductance Bridge (MIB). Das Signal der MIB liefert zwar keine Absolutwerte von χ_{AC} , bildet aber als Signatur des magnetischen Übergangs eine prägnante Spitze im Meßsignal aus (Abbildung 3.17), ähnlich der Spitze bei T_N in der ZFC-Messung der DC-Suszeptibilität (s. eingesetzter Graph in Abb. 3.13). Mit zunehmendem Druck verschiebt T_N zu höheren Temperaturen mit einer Rate von 5 K/GPa, während die Höhe der Spitze abnimmt.

Abbildung 3.18 faßt die Druckabhängigkeit der Phasenübergänge zusammen. Die Druckabhängigkeit der MI-Übergangstemperatur $T_{MI}(p)$ wurde anhand zwei verschiedener Proben untersucht: außer dem bei Normalbedingungen metallischen Kristall $\beta 7\#3$ (gefüllte Kreissymbole) wurde ein halbleitender Kristall der Charge $\beta 5$ ausgewählt, der eine ähnlich hohe MI-Übergangstemperatur bei Normaldruck aufweist (leere Kreissymbole). Beide zeigen dieselbe Druckabhängigkeit $T_{MI}(p)$.

Nach linearer Extrapolation zu höheren Drücken könnte man ein Zusammentreffen des MI- mit dem magnetischen Übergang bei einem Druck von $p \approx 3.2$ GPa erwarten, was leider oberhalb der mit der Zylinderdruckzelle erreichbaren Drücke liegt. Gemäß den druckabhängigen Widerstandsmessungen von Yamauchi et al. wäre sogar ein noch größerer Druck $p > 5$ GPa nötig, weil $T_{MI}(p)$ oberhalb 2 GPa langsamer abfällt [Yamauchi02]. $T_N(p)$ konnten die Autoren allerdings nur bis 1 GPa messen.

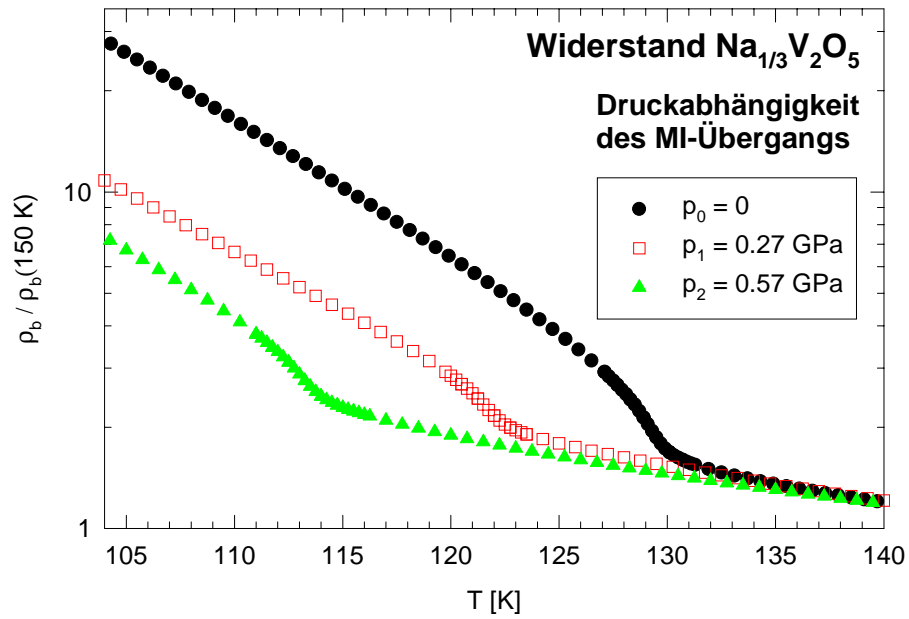


Abbildung 3.16: Widerstandsverlauf im Temperaturbereich des MI-Übergangs bei verschiedenen Drücken, normiert auf den Wert bei 150 K.

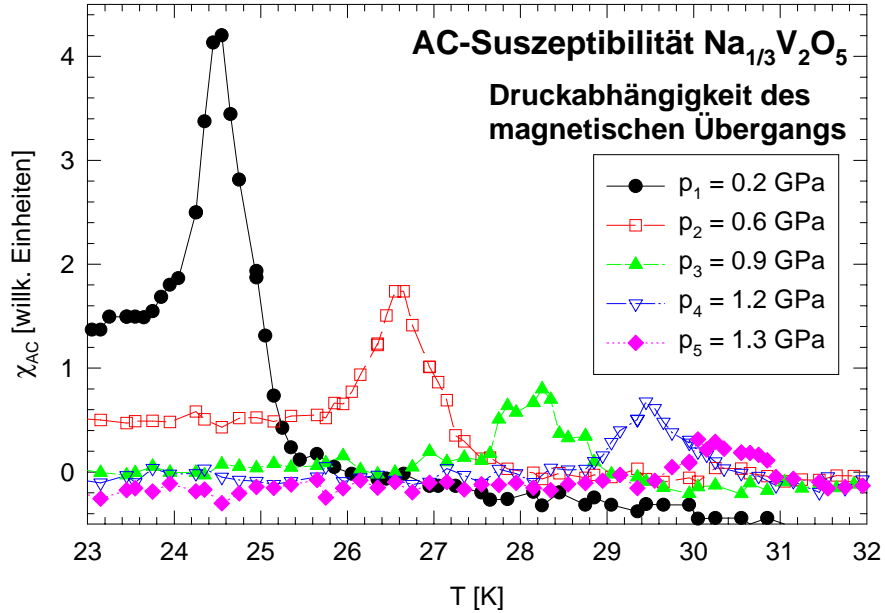


Abbildung 3.17: Induktionssignal der MIB, das die AC-Suszeptibilität widerspiegelt, im Temperaturbereich des magnetischen Übergangs bei verschiedenen Drücken.

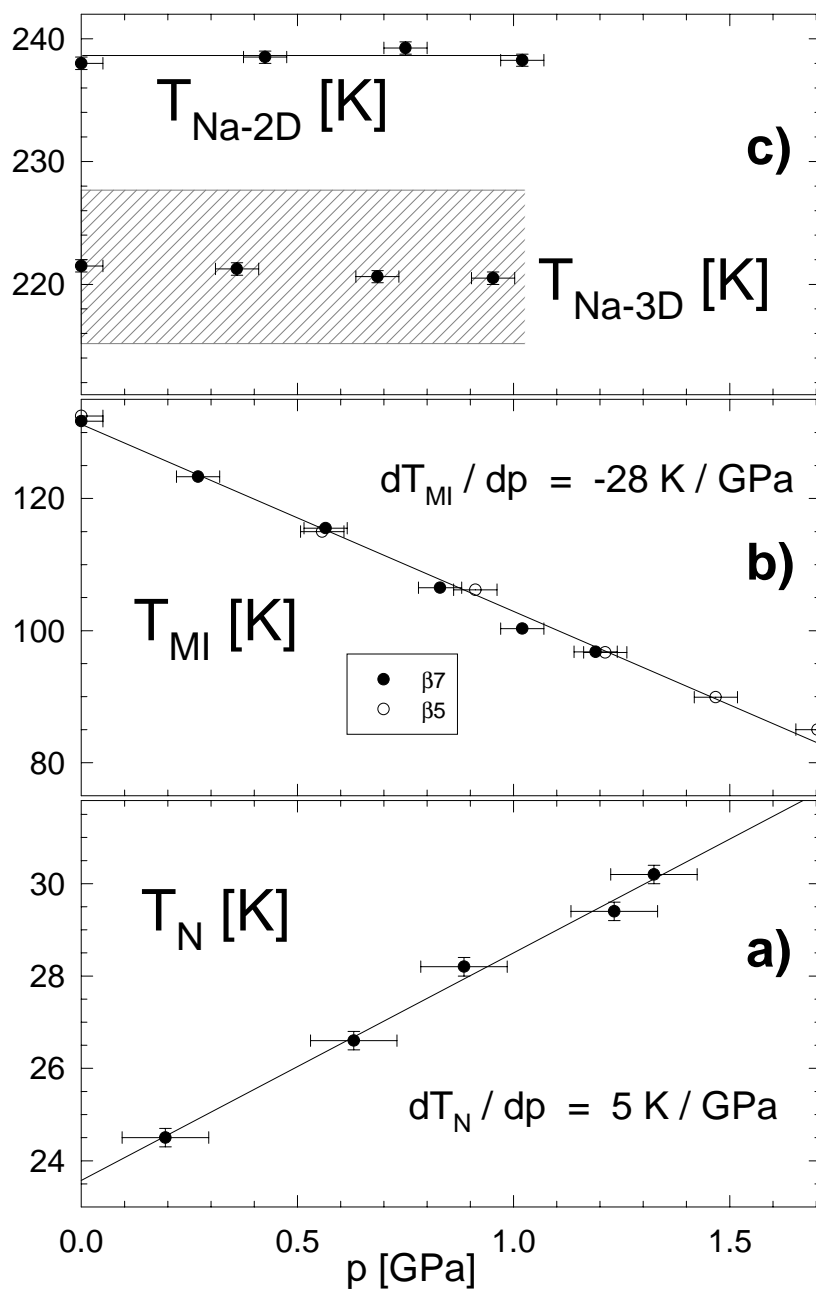


Abbildung 3.18: Druckabhängigkeit der verschiedenen Phasentübergänge wie sie aus den Widerstands- oder Suszeptibilitätsmessungen ermittelt wurde. Man beachte die unterschiedlichen Temperaturskalen für a) T_N , b) T_{MI} und c) die Übergänge bei T_{Na-2D} und T_{Na-3D} . Die gestrichelte Fläche in c) markiert den Temperaturbereich der Hystereseschleife.

3.1.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Kristallzüchtung

Für die Züchtung "großer" Kristalle (d.h. mehrere mm lang, ca. 1 mm breit) ist die Schmelzsynthese (Aufschmelzen und Erstarren einer stöchiometrischen Mischung der Ausgangspulver) ungeeignet wegen der Störung des Wachstums durch entweder O_2 -Freisetzung (Reaktionsgl. 2.2) oder heterogene Keimbildung durch nichtlösliches VO_2 (Reaktionsgl. 2.1), wie man schon unmittelbar beim Prozeß der Züchtung feststellen kann.

Die Züchtung aus der Eigenschmelze (Aufschmelzen und Erstarren von bereits vorreagiertem Pulver) an Luft hat sich ebenfalls als ungünstig erwiesen, weil zum einen die Schmelze reversibel Sauerstoff aufnimmt und beim Erstarren wieder abgibt (Störung des Wachstums), zum anderen die Kristalle damit über längere Zeit bei hohen Temperaturen dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt sind, was sich nachteilig auf die physikalischen Eigenschaften auswirkt, wie die Charakterisierung der Probe $\beta 9$ gezeigt hat. Bei $\beta 9$ handelt es sich um zuvor stöchiometrische Kristalle, bevor sie an Luft bei 500°C ausgelagert wurden. Hinterher wurden NaV_3O_8 -Ausscheidungen nachgewiesen (d.h. die Probe wurde teilweise oxidiert), die Probe war halbleitend im gesamten Temperaturbereich, zeigte keine Anomalien im Widerstand bei T_{Na-2D} und T_{Na-3D} , die Übergangstemperaturen T_{MI} und T_N waren kleiner als bei stöchiometrischen Proben und die Übergänge selbst waren schwächer ausgeprägt. Die Ausscheidung von natriumreicherem NaV_3O_8 muß zwangsläufig eine Verringerung des Na-Gehalts in den verbleibenden β -Einkristallen nach sich ziehen. Damit sind die physikalischen Eigenschaften der Probe $\beta 9$ konsistent mit der von Yamada et al. festgestellten Verschiebung der Übergänge zu tieferen Temperaturen und ihre Abschwächung mit von $x = 1/3$ abnehmender Na-Stöchiometrie.

Selbst durch die Züchtung aus der Eigenschmelze im abgeschlossenen, evakuierten System (unter Verwendung von stöchiometrischem $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ -Ausgangsmaterial) erhält man nicht Kristalle der exakten Stöchiometrie $x = 1/3$, wie der Widerstandsverlauf der Probe $\beta 3$ über der Temperatur nahelegt (halbleitend im gesamten Temperaturbereich, T_{MI} tiefer als bei stöchiometrischen Proben). Das Na-Defizit in diesen Proben könnte darin begründet sein, daß Natrium aus der Schmelze abdampft. Auch die in einigen Veröffentlichungen geäußerte Idee einen gewissen Natriumüberschuß zur Kompensation des Natriumverlusts einzuwiegen, bzw. einen vorreagierten β -Polykristall mit $x \gtrsim 1/3$ aufzuschmelzen (Probe $\beta 4$), führt nicht zum gewünschten Ziel. Wie das Röntgendiffraktogramm der Probe $\beta 4$ in Abb. 3.5 belegt, entsteht zusätzlich NaV_3O_8 . Die Stöchiometrie der Kristalle $\beta 4$ muß anhand ihrer physikalischen Eigenschaften ($\frac{dp}{dT}$, T_{MI} , T_N) als von $x = 1/3$ abweichend eingestuft werden.

Erst die Anwendung einer Selbstflußmittel-Methode, ähnlich der in [Yamada99] vorgestellten, mit vorreagierten Ausgangsmaterialien und im abgeschlossenen System, führt zum Wachstum von Kristallen mit idealer Dotierung $x = 1/3$, die bei hohen Temperaturen metallisch (entlang b) sind und an denen sämtliche in Kap. 2.1.2 geschilderten Übergänge bei T_{Na-2D} , T_{Na-3D} , T_{MI} und T_N beobachtet werden können, wobei die Übergangstemperaturen durchweg höher sind als bei den Kristallen aus der Eigenschmelze. Selbst diese metallischen und in sich bezüglich der physi-

kalischen Eigenschaften homogene Chargen $\beta 6-8$ haben leicht unterschiedliches T_{MI} und T_N . Man könnte vermuten, daß vielleicht doch eine geringfügige Abweichung des Na-Gehalts von $x = 1/3$ möglich ist, ohne daß die metallische Leitfähigkeit und die Übergänge bei T_{Na-2D} und T_{Na-3D} beeinträchtigt werden.

Die mittels derselben Selbstfluß-Methode, allerdings an Luft gezüchtete Charge $\beta 5$ reiht sich, was ihre physikalischen Eigenschaften betrifft, zwischen die aus der Eigenschmelze und die aus dem Selbstfluß unter Luftausschluß gezüchteten Chargen ein. Die einzelnen $\beta 5$ -Kristalle haben unterschiedliche Übergangstemperaturen T_{MI} und T_N , die teilweise so niedrig sind wie die der Kristalle, die weiter oben als Na-defizitär klassifiziert wurden. Einige Kristalle haben aber auch so hohe Übergangstemperaturen wie die Kristalle aus dem Selbstfluß unter Luftausschluß, sind aber dennoch halbleitend im gesamten Temperaturbereich. Für die metallische Leitfähigkeit ist die ideale Stöchiometrie (unter der Prämisse, daß T_{MI} und T_N maximal ist für $x = 1/3$) allein noch nicht entscheidend. Wenn man annimmt, daß die an Luft gezüchteten Kristalle während des Wachstums eher Störungen unterworfen waren als die im evakuierten abgeschlossenen System gezüchteten (was plausibel erscheint, wenn man sich auch die Inhomogenität der Charge $\beta 5$ vor Augen hält), könnte die höhere Qualität der unter Luftausschluß gezüchteten Kristalle, also die Perfektion des Kristallgitters, für die metallische Leitfähigkeit ausschlaggebend sein.

Zusammenfassend hat sich unter den genannten Züchtungsmethoden das Selbstfluß-Verfahren im evakuierten abgeschlossenen System als optimale Methode zur Darstellung stöchiometrischer β - $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ -Einkristalle herausgestellt.

Die mittels Röntgendiffraktion ermittelten Gitterparameter sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Charge, aus der die gemessenen Kristalle stammen, also unabhängig von der Züchtungsmethode und damit auch, nach der oben geführten Diskussion, unabhängig vom Na-Gehalt, zumindest innerhalb des Stöchiometriebereichs, den die hier untersuchten Kristalle festlegen. Innerhalb dieses Bereichs ist es somit nicht möglich mittels Röntgendiffraktion metallische von halbleitenden Kristallen zu unterscheiden.

Die Phasenübergänge im Natrium-Untergitter

Im folgenden werden die Auffälligkeiten im elektrischen Widerstand bei hohen Temperaturen der in diesem Bereich metallischen Proben, nämlich der Knick bei $T_{Na-2D} = 240$ K und die Hysterese um $T_{Na-3D} \approx 222$ K, diskutiert. Durch Verknüpfung eigener Ergebnisse mit Röntgenbeugungsmessungen von Yamada et al. [Yamada99] und Yamaura et al. [Yamaura02] wird anhand struktureller Überlegungen der Vorschlag erbracht, daß diese beiden Anomalien Phasenübergänge markieren, die sich im Natrium-Untergitter abspielen und sich durch Unordnungs-/Ordnungs-Phänomene erklären lassen. Dazu wird ein mögliches strukturelles Modell für diese beiden Phasenübergänge vorgestellt.

Weil die magnetische Suszeptibilität bei hohen Temperaturen, unverändert von den beiden Übergängen, weiterhin einem Curie-Weiß-Gesetz folgt (s. Abb. 3.13),

sind anscheinend nicht die V-Ionen selbst in erster Linie für die Übergänge verantwortlich. In Kap. 3.1.2 konnten in Proben, die aufgrund ihres nicht-metallischen Verhaltens und ihrer niedrigen Übergangstemperaturen als Na-defizitär eingestuft wurden, nicht die charakteristischen Merkmale im Widerstand bei $T_{Na-2D} = 240$ K und um $T_{Na-3D} \approx 222$ K nachgewiesen werden. Deshalb ist es naheliegend, die Anomalien mit Prozessen im Natrium-Subsystem zu assoziieren.

Erhärtet wird dieser Verdacht durch temperaturabhängige Röntgendiffraktionsmessungen, in denen unterhalb 230 K Überstrukturreflexe auftreten, die eine Verdopplung der Elementarzelle in b-Richtung bedeuten [Yamada99]. In Vergleichsmessungen am isostrukturellen $\text{Ag}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ entstanden beim Abkühlen ebenfalls Überstrukturreflexe mit Modulationsvektor $\mathbf{q} = 1/2\mathbf{b}^*$, aber mit höherer Intensität als in $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$. Da der Streufaktor von Ag^+ -Ionen viel größer als der von Na^+ -Ionen ist, schlossen Yamada et al., daß die Überstrukturreflexe auf eine Ordnung im Silber-, bzw. im Natrium-Untergitter zurückzuführen sind. Der auch schon von Yamada et al. berichtete Knick im Widerstand bei 240 K wurde dann dieser Ordnung zugeschrieben. Jedoch deutet die in [Yamada99] angegebene Temperatur von 230 K, unterhalb der sich die Überstrukturreflexe ausbilden, eher auf einen direkten Zusammenhang mit der sich unterhalb von 230 K öffnenden Hysterese im Widerstand hin (vgl. Abb. 3.10), die im Rahmen dieser Arbeit erstmals beobachtet wurde [Obermeier02].

Aus den eben genannten Gründen wird in dieser Arbeit die Hysterese um $T_{Na-3D} \approx 222$ K einer Ordnung im Na-Untergitter zugeschrieben. Ebenso der Knick im Widerstand bei $T_{Na-2D} = 240$ K, weil diese Signatur sich so ähnlich wie die Hysterese verhält, was auf eine verwandte Herkunft schließen läßt: beide haben keinen Einfluß auf die magnetische Suszeptibilität, beide treten nicht in Na-defizitären Proben auf und beide sind druckunabhängig (s. Abb. 3.18).

Für die beiden Phasenübergänge bei T_{Na-2D} und T_{Na-3D} wird folgendes Szenario vorgeschlagen:

Bei Raumtemperatur bilden die Na-Ionen bereits in jedem einzelnen Tunnel in b-Richtung geordnete Zickzackketten der Periodizität $2b$ aus (wie schon von Wadsley vorgeschlagen [Wadsley55] und in Abb. 2.16 illustriert). Sie sind jedoch in a- und c-Richtung ungeordnet zueinander, d.h. es besteht noch keine feste Phasenbeziehung zwischen den Zickzackketten, es liegt keine Kohärenz vor. Mit anderen Worten, zwischen den Ketten besteht keine Periodizität bezüglich der Besetzung der Natriumplätze, weder in a-, noch in c-Richtung. Deshalb beträgt, gemittelt über den gesamten Kristall, die mittlere Besetzungszahl eines jeden Natriumplatzes $1/2$, weshalb man keine Überstrukturreflexe ($\mathbf{q} = 1/2\mathbf{b}^*$) finden kann, sondern als Gitterparameter b (und nicht $2b$) erhält [Wadsley55, Khamaganova89].

In a-Richtung liegen die Ketten, die zueinander eine Ordnung ausbilden können, um einen Gitterparameter $a \approx 10$ Å voneinander getrennt. Die Ketten können entweder gleichphasig (Gitterparameter weiterhin a) oder gegenphasig (neuer Gitterparameter $2a$) zueinander ausgerichtet sein, wie in Abbildung 3.19 links, bzw. rechts eingezeichnet ist.

Wie anhand von Abbildung 3.20 nachvollzogen werden kann, kann in c-Richtung eine langreichweitige Ordnung nur zwischen den Ketten ausgebildet werden, die um

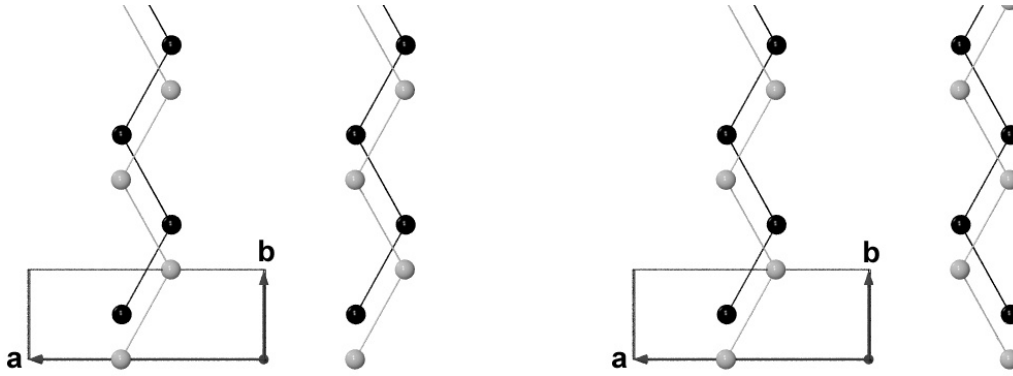


Abbildung 3.19: Mögliche Na-Ordnung entlang der a -Richtung. Die Blickrichtung verläuft parallel zur c -Achse. Zu den grau dargestellten Zickzackketten auf der Stirnseite sind die schwarzen Ketten um $c/2$ nach "hinten" und um $b/2$ nach "oben" versetzt.

einen ganzen Gitterparameter $c \approx 15 \text{ \AA}$ voneinander getrennt sind (also nur zwischen den grauen untereinander und zwischen den schwarzen untereinander), da die um $c/2$ zueinander versetzten grauen und schwarzen Ketten in b -Richtung um genau $b/2$ verschoben sind, so daß deren relative Ausrichtung zueinander vollkommen beliebig ist. Wieder können die Ketten entweder gleichphasig oder gegenphasig zueinander ausgerichtet sein, wie in Abbildung 3.20 links, bzw. rechts für die grauen Ketten dargestellt ist.

Unterhalb $T_{Na-2D} = 240 \text{ K}$ beginnen die Na-Zickzackketten zu ordnen, weshalb der Widerstand dann steiler abfällt. Da die Abstände zwischen den ordnenden Ketten in a -Richtung mit $\approx 10 \text{ \AA}$ kleiner sind (und deshalb die Wechselwirkung als stärker angenommen werden kann) als in c -Richtung mit $\approx 15 \text{ \AA}$, wird sich eine Ordnung wahrscheinlich zuerst in a -Richtung entwickeln. Es entsteht eine feste Phasenbeziehung zwischen den Na-Zickzackketten innerhalb jeder einzelnen ab -Ebene,

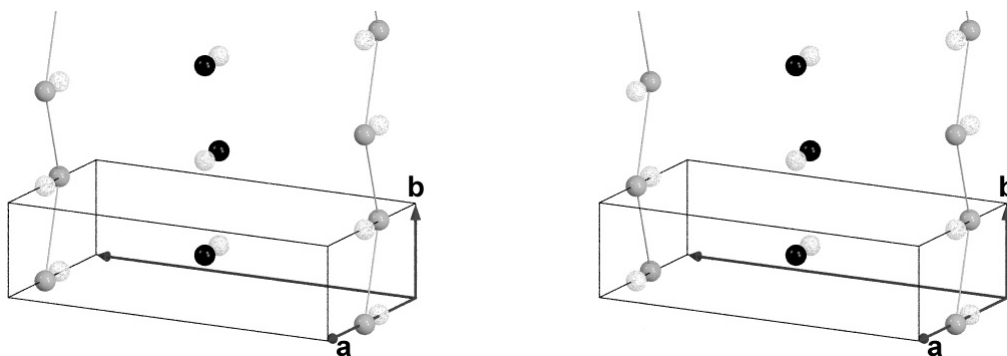


Abbildung 3.20: Mögliche Na-Ordnung entlang der c -Richtung. Die schwarzen, bzw. grauen Kugeln symbolisieren besetzte Na-Plätze in der Mitte, bzw. an der Stirnseite der Einheitszelle und die schwach eingezeichneten blassen Kugeln unbesetzte Na-Plätze. Links ist die gleichphasige Ordnung der grauen Kugeln dargestellt, rechts die gegenphasige. Es macht keinen Unterschied, ob die Zickzackkette im Zentrum auf den schwarzen oder auf den benachbarten blassen Plätzen gebildet wird.

die Ketten ordnen langreichweitig innerhalb ab-Ebenen, aber (noch) nicht in c-Richtung (Abstand $\approx 15 \text{ \AA}$) zueinander. Damit beträgt die mittlere Besetzungszahl eines Natriumplatzes immer noch $1/2$, der Gitterparameter bleibt unverändert b und es tritt kein Überstrukturefflex auf.

Schließlich bildet sich unterhalb von 230 K dann zusätzlich eine kohärente Phasenbeziehung zwischen den zuvor schon zweidimensional geordneten Zickzackketten auch in c-Richtung aus, was zu einer dreidimensionalen langreichweitigen Ordnung führt. Dieser Übergang äußert sich durch die thermische Hysterese im Widerstandsverlauf bei $T_{\text{Na-3D}}$ (Anzeichen für Phasenübergang 1. Ordnung) und durch die Entstehung von Überstrukturefflexen, die eine Verdopplung des Gitterparameters in b-Richtung anzeigen.

Die Argumentation verläuft analog für den möglichen anderen Fall, daß sich zuerst eine Ordnung der Zickzackketten in c-Richtung einstellt (unwahrscheinlicher, wegen größerem Abstand als in a-Richtung): unterhalb $T_{\text{Na-2D}}$ würden die Ketten innerhalb von bc-Ebenen ordnen und anschließend unterhalb von $T_{\text{Na-3D}}$ eine dreidimensionale Ordnung in a-Richtung ausbilden, mit denselben schon geschilderten Auswirkungen auf den elektrischen Widerstand und auf Röntgendiffraktionsmessungen.

In Abbildung 3.21 ist die vollständige dreidimensionale Ordnung des Na-Untergitters ($T \ll T_{\text{Na-3D}}$) für den Fall dargestellt, daß die Zickzackketten sowohl in a- als auch in c-Richtung gleichphasig ausgerichtet sind. Dadurch verdoppelt sich die Elementarzelle in b-Richtung, bleibt aber in den beiden anderen Richtungen unverändert. Bei gegenphasiger Ausrichtung der Ketten in a- und/oder c-Richtung würde sich auch die Elementarzelle in a- und/oder c-Richtung verdoppeln.

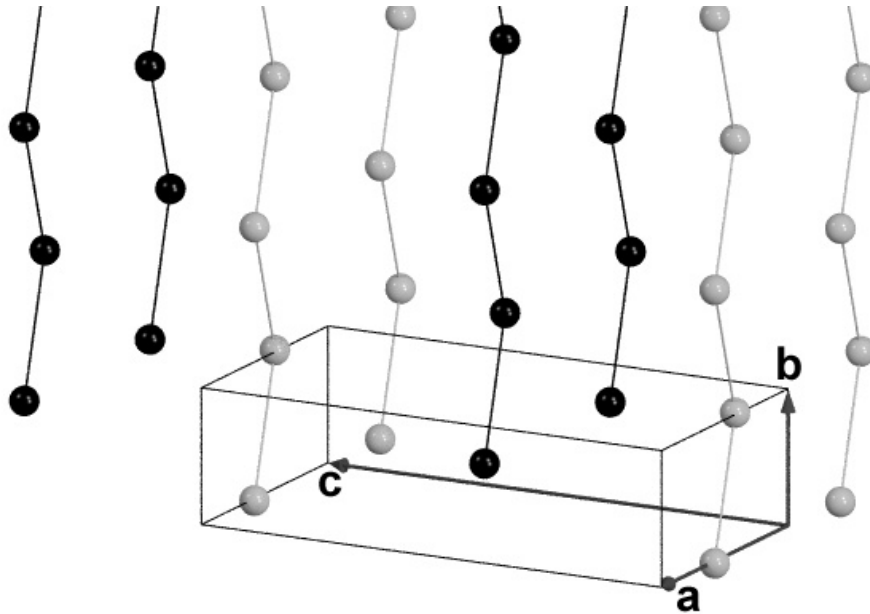


Abbildung 3.21: Dreidimensionale Na-Ordnung unterhalb $T_{\text{Na-3D}}$: gleichphasige Ausrichtung der Na-Zickzackketten, sowohl in a- als auch in c-Richtung (konsistent mit Röntgendiffraktionsmessungen von Yamada et al. und Yamaura et al. [Yamada99, Yamaura02]).

Yamada et al. gelang es mittels Pulverdiffraktometrie sehr wohl die temperaturabhängige Verdopplung von b zu beobachten, sie konnten aber die Existenz einer Überstruktur in a - und/oder c -Richtung aufgrund der Limitierung durch die Methode der Pulverdiffraktion zunächst nicht ganz ausschließen [Yamada99]. Erst anhand von Strukturuntersuchungen (bei 150 K) an Einkristallen wurde festgestellt, daß sich nur der b -Parameter verdoppelt, a und c aber bis auf thermische Längenänderungen gleich bleiben [Yamaura02], konsistent mit der in Abb. 3.21 gezeigten Na-Ordnung.

Die Druckunabhängigkeit beider Phasenübergänge und ein Vergleich der beobachteten Übergangstemperaturen aus Widerstands- und Röntgendiffraktionsmessungen stimmen sehr gut mit dem oben vorgestellten Szenario der sukzessiven Ausbildung einer erst zwei- und dann dreidimensionalen Natrium-Ordnung überein. Der Vorschlag für das geordnete Na-Untergitter ist konsistent mit der in Röntgenstrukturuntersuchungen bei 150 K (also deutlich unterhalb T_{Na-3D}) festgestellten Periodizität des Gitters.

Daß diese beiden Phasenübergänge nur bei stöchiometrischen $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ -Proben deutliche Signaturen in Messungen des elektrischen Widerstands hinterlassen, läßt sich dadurch erklären, daß eine Abweichung von der Stöchiometrie ($x \neq 1/3$) eine Störung der Zickzack-Ordnung in den einzelnen Ketten und damit auch im gesamten Na-Untergitter hervorruft.

Der Metall-Isolator-Übergang

Die Phasenübergänge bei T_{MI} und T_N zeigen, im Gegensatz zu den Übergängen bei T_{Na-2D} und T_{Na-3D} , eine starke Druckabhängigkeit und deutliche Signaturen im elektrischen Widerstand, bzw. in der magnetischen Suszeptibilität, was darauf hinweist, daß sich der elektronische und magnetische Zustand der Vanadium-Ionen dabei ändert. Der MI-Übergang, der die größte Druckabhängigkeit zeigt, verschiebt mit einer Rate von -28 K/GPa zu tieferen Temperaturen (s. Abb. 3.18).

Wie bereits in Kap. 2.1.2 dargelegt, ist die Frage nach der Verteilung der vom Natrium dotierten Elektronen auf die $3d$ -Zustände der unterschiedlichen Vanadiumplätze V1, V2 und V3 nicht vollständig geklärt, jedoch wird überwiegend die Meinung vertreten, daß die Elektronen oberhalb T_{MI} die V1- und/oder die V2-Plätze besetzen [Goodenough70, Takahashi81, Onoda82a, Onoda82b, Itoh00, Nishimoto01]. Da sowohl die V1- als auch die V2-Plätze Ketten parallel zur b -Achse ausbilden (s. Abb. 2.14), kann man dementsprechend auch für die elektronische Struktur eindimensionale Eigenschaften erwarten. Diese Erwartung wird durch vorläufige¹⁰ LDA-Bandstrukturrechnungen bestätigt [Eyert02], die eine starke Dispersion parallel zur b -Richtung, aber nur eine sehr schwache senkrecht dazu wiedergeben. Dieser eindimensionale Charakter der elektronischen Struktur und das damit einhergehende Fermiflächen-Nesting macht $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ instabil gegenüber einem Peierls-artigen Übergang.

¹⁰Grundlage der Rechnung war das "Na-freie" V-O-Gerüst gemäß den Strukturdaten nach [Khamaganova89] bei Raumtemperatur, ohne Berücksichtigung der Na-Besetzung; dadurch wird die durchzurechnende Elementarzelle nicht zu komplex und die Anzahl der darin enthaltenen Atome nicht zu groß.

Die beobachtete Druckabhängigkeit ist auch tatsächlich konsistent mit einem Peierls-artigen Szenario, wenn man sich folgendes vergegenwärtigt:

Streng eindimensionale Systeme werden von Fluktuationen dominiert und es kann für $T > 0$ K kein Phasenübergang zu langreichweitiger Ordnung erfolgen (Mermin-Wagner-Hohenberg-Theorem [Mermin66, Hohenberg67]). In realen Systemen besteht natürlich immer eine endliche Kopplung zwischen den eindimensionalen Strukturelementen, aus denen das System aufgebaut ist. Diese Kopplung schwächt die Fluktuationen und ermöglicht Phasenübergänge bei endlichen Temperaturen.

Man kann konsistent mit der im nächsten Abschnitt folgenden Diskussion des magnetischen Übergangs annehmen, daß der hauptsächliche Effekt des Anlegens von hydrostatischem Druck darin besteht, daß die Kopplung zwischen den eindimensionalen Ketten erhöht wird und damit die Anisotropie abnimmt. Diese Annahme wird durch Widerstandsmessungen unter Druck mit sechs Kontakten auf einer Probe unterstützt, in denen qualitativ eine Abnahme der Anisotropie, gemessen am Verhältnis $\frac{\rho_{\perp}}{\rho_{\parallel}}$, mit zunehmendem Druck beobachtet werden konnte. Mit wachsender Zwischenkettenkopplung nimmt die $3d$ -Banddispersion senkrecht zu den Ketten zu, die Fermifläche wird stärker gekrümmt und der Teil der Fermifläche, der die Nesting-Bedingung erfüllt, wird verringert, weshalb der MI-Übergang, wie beobachtet, zu tieferen Temperaturen verschiebt.

Zudem kann Druck auch eine Versteifung des Gitters bewirken. Dadurch wird die im Rahmen eines Peierls-artigen Übergangs für die Verzerrung nötige elastische Gitterenergie erhöht, was ebenfalls eine Absenkung der Übergangstemperatur T_{MI} zur Folge hat.

Damit stünde die Druckabhängigkeit von T_{MI} im Einklang mit dem Vorschlag eines Peierls-artigen Übergangs. Für eine Erklärung, wie ein derartiger Übergang zu einem isolierenden Grundzustand in $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ führt, muß man die elektronische Struktur genauer betrachten.

Es wird davon ausgegangen, daß oberhalb T_{MI} die $V3d$ -Zustände der V1- und V2-Plätze besetzt und die der V3-Plätze unbesetzt sind, obwohl das in NMR-Messungen [Itoh00, Itoh01] dem V3-Platz zugeordnete Signal einen gewissen Knight-Shift aufweist, was Ueda et al. sogar dazu veranlaßt, auf eine relativ gleichmäßige Ladungsverteilung über alle V-Plätze zu schließen [Ueda01]. Bedenkt man allerdings die pyramidale Sauerstoffkoordination des V3-Platzes, die nahezu identisch mit der des V^{5+} -Ions ($3d^0$) in V_2O_5 ist (vgl. hierzu Abb. 2.5 mit Abb. 2.11 und Abb. 2.6 mit Abb. 2.12), und den in Kap. 2.1 aufgezeigten Zusammenhang zwischen Oxidationsstufe und Ligandenumgebung, so kann man durchaus voraussetzen, daß die elektronisch besetzten Zustände nur zu einem geringen Anteil von den d -Orbitalen der V3-Plätze gebildet werden. Dafür, daß diese Zustände vielmehr den Charakter der V1- und V2-Plätze tragen, sprechen neben den vielen weiter oben bereits zitierten Arbeiten auch die LDA-Bandstrukturechnungen [Eyert02], denen zufolge die Elektronen überwiegend V2-Charakter haben, mit Beimischungen von V1.

Damit wird ein Elektron auf zwei Vanadiumplätze (V1, V2) "aufgeteilt", und weil deren Grundzustandsniveaus (zumindest nahezu) entartet sind, ergibt sich eine Situation mit einem Elektron für vier Vanadiumatome, was zu 1/8-gefüllten Bändern

führt. Um einen isolierenden Grundzustand zu erreichen (und die Entartung aufzuheben), müssen die energetisch tiefsten Niveaus aufgespalten werden. Unterhalb T_{Na-3D} erhält man durch die Verdopplung der Elementarzelle in b-Richtung und der damit einhergehenden Bandaufspaltung 1/4-gefüllte Bänder.

Von dieser Situation ausgehend könnte eine weitere Bandaufspaltung durch die Ausbildung einer (kommensurablen) Ladungsdichtewelle erfolgen. Abhängig vom Propagationsvektor q könnte dies direkt zu einem komplett gefüllten Band führen, das von anderen Bändern durch eine Bandlücke getrennt ist, oder vielleicht auch zu einem 1/2-gefüllten Band. Der isolierende Grundzustand könnte in letzterem Fall durch eine zusätzlich auftretende starke lokale Coulombabstoßung (on-site Wechselwirkung) hervorgerufen werden. Laut den NMR-Ergebnissen von Itoh et al. [Itoh00, Itoh01] soll eine Ladungsordnung stattfinden, bei der die Elektronen vollständig auf entweder die V1- oder die V2-Plätze kondensieren. Den LDA-Bandstrukturrechnungen zufolge [Eyert02] wären die V2-Plätze bevorzugt. In einem mit dem oben beschriebenen Peierls-artigen Szenario vereinbaren lokalen Bild könnte das durch eine Dimerisierung der V2-Plätze vonstatten gehen, verbunden mit einer Aufspaltung der dimerisierten Zustände in bindende und nicht-bindende, wobei nur die bindenden Niveaus besetzt wären. In dem dadurch geschaffenen 1/2-gefüllten Band könnte wiederum eine starke lokale (on-site) Coulombabstoßung zu einem isolierenden Grundzustand führen.

Die beiden zuletzt genannten Fälle beschreiben zwar keinen "klassischen" Peierls-Übergang, da zusätzlich eine lokale Coulombabstoßung vonnöten wäre um den isolierenden Grundzustand hervorzurufen. Sie können aber dennoch als Peierls-artig bezeichnet werden, da eine Bandaufspaltung, hervorgerufen durch die Kopplung der Elektronen an das Gitter und den mit einer Gitterverzerrung verbundenen elektronischen Energiegewinn (bedingt durch das Fermiflächen-Nesting aufgrund der quasi-Eindimensionalität) den treibenden Mechanismus darstellt.

Auch die Röntgenstrukturuntersuchung unterhalb von T_{MI} von Yamaura et al. [Yamaura02] weist auf keinen "klassischen" Peierls-Übergang hin, da keine Verschiebungen von Atompositionen entlang der b-Achse berichtet werden, sondern senkrecht dazu. Wie schon in Kap. 2.1.2 beschrieben, verkürzen, bzw. verlängern sich abwechselnd jeweils drei Sprossen der von den V2-Plätzen gebildeten Leitern, so daß sich die unmittelbar oberhalb von T_{MI} herrschende Periodizität $2b_{RT}$ (wegen bereits erfolgter Na-Ordnung) verdreifacht, im Vergleich zur Periodizität b_{RT} bei Raumtemperatur also auf $6b_{RT}$ versechsfacht.

Mit den bisher vorliegenden Erkenntnissen läßt sich keine genauere Aussage treffen, welcher Mechanismus dem Metall-Isolator-Übergang zugrunde liegt, die oben vorgestellten Szenarien stellen nur Vorschläge dar. Für ein tieferes Verständnis wäre es wichtig, detaillierte Informationen über den elektronischen Zustand der Vanadium-Ionen auf den verschiedenen Gitterplätzen und über die Kristallstruktur bei tiefen Temperaturen zu erlangen. Jedoch scheint aufgrund der stark eindimensionalen Natur des Systems, die durch Bandstrukturrechnungen bestätigt wird [Eyert02], und der beobachteten Druckabhängigkeiten von T_{MI} und T_N ein Peierls-artiger Übergang recht wahrscheinlich.

Der magnetische Phasenübergang

Die beobachteten Unterschiede in der magnetischen Suszeptibilität je nachdem, ob mit äußerem Magnetfeld abgekühlt wurde oder ohne (s. eingesetzter Graph in Abb. 3.13), die in der Literatur häufig als "Spin-Glas-artiges" Verhalten bezeichnet werden, können eventuell auf Effekte durch magnetische Domänen zurückgeführt werden, da ein ähnliches Verhalten in Systemen mit starker magnetischer Anisotropie ebenfalls unter solchen Gesichtspunkten diskutiert wird [Tsurkan01]. Die quasi-eindimensionale Struktur des $\text{Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ läßt bereits vermuten, daß auch in diesem System eine magnetische Anisotropie besteht.

Die starke Empfindlichkeit der magnetischen Ordnung gegenüber einer Abweichung von der Na-Stöchiometrie kann ebenfalls mit der eindimensionalen Natur der Verbindung erklärt werden. Abweichungen von $x = 1/3$ führen zu Defekten in den eindimensionalen V^{4+} -Ketten und stören damit die langreichweitige magnetische Korrelation entlang dieser (Intra-Kettenkopplung), was zu einer Abschwächung der Wechselwirkung zwischen den Ketten (Zwischenkettenkopplung) und als Folge zu einer starken Unterdrückung der dreidimensionalen magnetischen Ordnung führt.

Wie schon der MI-Übergang zeigt auch der magnetische Übergang eine ausgeprägte Druckabhängigkeit, er verschiebt allerdings bei zunehmendem Druck mit einer Rate von 5 K/GPa zu höheren Temperaturen (s. Abb. 3.18).

Die in der Diskussion des MI-Übergangs entwickelte Auffassung, daß Druck die Zwischenkettenkopplung erhöht, wird durch die Druckabhängigkeit des magnetischen Übergangs gestützt. Eine stärkere Kopplung zwischen den eindimensionalen Ketten, aus denen die Struktur aufgebaut ist, bedeutet eine Abnahme der Anisotropie. Dadurch werden die für eindimensionale Systeme charakteristischen Fluktuationen unterdrückt und folglich der magnetische Übergang zu höheren Temperaturen verschoben.

Dies führt gleichzeitig zu einer Abnahme des Meßsignals mit steigendem Druck (s. Abb. 3.17), da der Übergang zur dreidimensionalen magnetischen Ordnung dann bei höheren Temperaturen stattfindet und damit bei kleineren Korrelationslängen entlang den eindimensionalen magnetischen Ketten (Intra-Ketten-Korrelationslängen). Bei geringem Druck ist die magnetische Zwischenkettenkopplung noch schwach und aufgrund der niedrigen Ordnungstemperatur bildet sich erst eine langreichweitige Ordnung entlang der Ketten aus (im Regime großer Intra-Ketten-Korrelationslängen). Unterhalb T_N erfolgt dann die dreidimensionale Ordnung von in hohem Maße in sich geordneten Ketten (und damit mit großer Magnetisierung), was in einem großen Meßsignal resultiert. Da mit zunehmendem Druck sich der Übergang bei höheren Temperaturen vollzieht, sind die einzelnen Ketten in einem geringeren Maße in sich geordnet (im Regime kleiner Intra-Ketten-Korrelationslängen) und folglich führt die dreidimensionale Ordnung der Ketten von nun geringerer Magnetisierung zu einem kleineren Meßsignal.

3.2 α' - NaV_2O_5

3.2.1 Einkristallzucht

Durch Aufschmelzen von reinem polykristallinem NaV_2O_5 und anschließendem langsamen Abkühlen im geschlossenen System erhält man nur hauchdünne, flockenartige kleine Plättchen, die in ihrer längsten Ausdehnung kaum 1 mm überschreiten. Das liegt darin begründet, daß NaV_2O_5 nicht kongruent schmilzt (und erstarrt), wie Isobe et al. belegen konnten [Isobe97a]. Aus dem von ihnen bestimmten NaVO_3 – NaV_2O_5 – VO_2 -Phasendiagramm (Abb. 3.22) ist ersichtlich, daß NaV_2O_5 peritektisch schmilzt, d. h. oberhalb von 800°C befinden sich viele feste VO_2 -Partikel in der Schmelze, die dann beim Abkühlen allesamt Keime für die Bildung von NaV_2O_5 darstellen, das "schlagartig" am peritektischen Punkt kristallisiert, was die Entstehung zahlreicher kleinster NaV_2O_5 -Kristalle nach sich zieht. Dem Phasendiagramm zufolge bietet es sich allerdings an, einen hohen Überschuß an NaVO_3 einzuwiegen und dieses sozusagen als Selbstflußmittel einzusetzen.

Isobe et al. heizten eine Anfangsmischung NaVO_3 : VO_2 von 8:1, was im Phasendiagramm 12.5 mol% NaV_2O_5 entspricht, in einem Pt-Schiffchen in einer evakuierten geschlossenen Ampulle auf 800°C und kühlten dann mit $1^\circ\text{C}/\text{h}$ auf 600°C ab. Die Kristallisation der α' -Phase setzt ein, sobald die Temperatur der Schmelze die der Liquiduslinie erreicht (im Phasendiagramm 3.22 etwa 720°C). Nach Abkühlung auf Raumtemperatur und Öffnen der Ampulle können die Kristalle aus der restlichen erstarrten Schmelze herauspräpariert werden, indem man den gesamten Inhalt des Schiffchens in heißes destilliertes Wasser gibt, weil das verbliebene NaVO_3 in Wasser löslich ist, NaV_2O_5 dagegen nicht.

Durch die oben geschilderte Züchtung aus einer Schmelzlösung erhielten Isobe et al. Kristalle mit Abmessungen von etwa $10 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Unter Verwendung eines derartigen Kristalls als Keimkristall in einem erneuten Durchlauf wuchs gar ein Exemplar der Größe $20 \times 3 \times 2 \text{ mm}^3$ [Isobe97a].

Ein weiterer Vorteil dieser Selbstflußmethode, neben der verbesserten Wachstumsbedingung durch drastische Verminderung der Anzahl der Kristallisationskeime, besteht darin, daß sich in den Kristallen der höchstmögliche Na-Gehalt von $x = 1$ einstellt, weil die Schmelze, selbst bei einem eventuellen Na-Abdampf, immer noch reicher an Natrium ist, als die davon umgebene feste NaV_2O_5 -Phase. Dadurch, daß die Kristalle auch noch nach ihrer Erstarrung während des Abkühlens von hohen

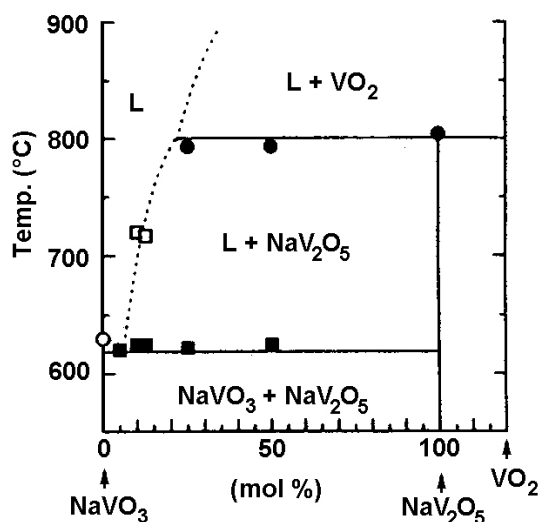


Abbildung 3.22: NaVO_3 – NaV_2O_5 -Phasendiagramm (aus [Isobe97a]).

Temperaturen in die natriumreichere Matrix eingebettet sind, wird gewährleistet, daß Natrium nicht aus den Kristallen diffundiert und so den Na-Gehalt vermindert. Das ist deshalb wichtig, weil die physikalischen Eigenschaften stark von der Na-Konzentration abhängen, wie am Ende von Kapitel 2.1.3 schon angedeutet wurde.

Die Kristallzüchtung der α' -Phase im Rahmen dieser Arbeit erfolgte zunächst sehr ähnlich der von Isobe et al. beschriebenen, später wurde allerdings das Startverhältnis $\text{NaVO}_3\text{:VO}_2$ von 8:1 auf 10:1 umgestellt. Selbst bei einem 8:1-Verhältnis ist die Ausbeute an Kristallen noch so hoch, daß viele von ihnen während des Wachstums miteinander in Berührung kommen und zusammenwachsen, weshalb der Anteil des Flußmittels auf 10:1 erhöht wurde.

Die Kristalle wachsen in ungünstigen Fällen zu Nadeln oder länglichen Plättchen, üblicherweise aber zu voluminöseren Stäbchen, wobei die längste Ausdehnung mit der Leiterichtung entlang der b-Achse übereinstimmt. Einige Kristalle sind über zehn Millimeter lang, mehr als eineinhalb Millimeter breit und nahezu einen Millimeter hoch. Solch große Kristalle wiesen allerdings häufig Hohlräume oder Einschlüsse des Flußmittels NaVO_3 auf. Die qualitativ hochwertigen Exemplare, die für weitere physikalische Untersuchungen ausgewählt wurden, sind typischerweise drei bis vier Millimeter lang, knapp einen Millimeter breit und etwa einen halben Millimeter dick, s. Abbildung 3.23. Die herauspräparierten Kristalle haben rauhe, zerfurchte Ober-

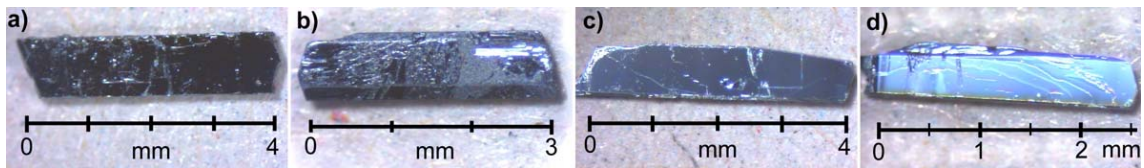


Abbildung 3.23: Typische NaV_2O_5 -Einkristalle: a) und b) wie gewachsen, mit rauhen Oberflächen; c) und d) mit Skalpellklinge gespalten, mit spiegelnden Oberflächen.

flächen und sind schwarz. Sie sind weich, leicht plastisch verformbar und lassen sich einfach spalten. Die Spaltflächen sind spiegelnd, sehr glatt und verlaufen parallel zur kristallographischen ab-Ebene, in der die Leitern liegen.

Zur Darstellung dotierter Einkristalle gibt es unterschiedliche Wege. Ein Na-Defizit (Loch-Dotierung) einzustellen ist während des Züchtungsvorgangs nicht möglich, da das Selbstflußverfahren, wie schon erläutert, für den höchstmöglichen Na-Gehalt $x = 1$ sorgt. Isobe et al. unterzogen deshalb die Kristalle einer Nachbehandlung, in der sie stöchiometrische Kristalle in eine große Menge von polykristallinem Na-defizitären $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ -Pulver einbetteten und bei 650°C im abgeschlossenen System eine Woche lang auslagerten [Isobe97b]. Durch Messung der magnetischen Suszeptibilität (Bestimmung und Vergleich der Übergangstemperaturen) verifizierten die Autoren, daß die Stöchiometrie der Kristalle identisch zu der des Pulvers ist, daß sich also die Na-Konzentration im Kristall der des $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ -Pulvers, das als Puffer, bzw. Reservoir dient, angeglichen hat.

Isobe et al. teilten mit, daß ihnen, außer durch Na-Unterschluß, keine weitere Dotierung gelungen sei, also weder eine Substitution auf dem Na-Platz, noch auf dem V-Platz durch ein anderes Kation [Isobe98]. Schon bald aber schafften es verschiedene Arbeitsgruppen Natrium durch Calcium zu ersetzen (Elektron-Dotierung), zunächst nur polykristallin [Onoda99], später dann auch in Einkristallen [Lohmann99, Presura00b, Rogers00, Dischner01]. Auch eine Dotierung mit Lithium auf den Natriumplätzen (iso-elektronisch) verlief erfolgreich [Lohmann99, Lohmann00b, Dischner01]. In beiden Fällen erfolgte die Darstellung der dotierten Kristalle in sehr ähnlicher Weise durch eine Abwandlung des o. g. Schmelzlösungsverfahrens: Diese Arbeitsgruppen änderten ihren ersten Präparationsschritt, in welchem sie das für die Selbstflußmethode benötigte Flußmittel NaVO_3 eigens aus Na_2CO_3 und V_2O_5 synthetisierten, in der Weise ab, daß sie für diese Synthese Na_2CO_3 durch entsprechende Mengen CaCO_3 , bzw. Li_2CO_3 ersetzten. Über eine Ersetzung des Vanadiums durch ein anderes Kation ist in der Literatur bisher nichts erschienen.

In dieser Arbeit wurden anfängliche Versuche Na-defizitäre Einkristalle nach der von Isobe et al. beschriebenen Methode darzustellen eingestellt, nachdem es mehrfach nicht gelang, homogenes $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ -Pulver zu synthetisieren. Magnetische Messungen zeigten keine Verschiebung der Übergangstemperatur, der Übergang wurde nur breiter und der Curie-artige Anstieg bei tiefen Temperaturen ausgeprägter.

Eine Dotierung mit Calcium wurde erfolgreich bewerkstelligt, indem, anders als in der oben zitierten Literatur, der Ausgangspulvermischung für die Schmelzflußsynthese aus NaVO_3 und VO_2 eine entsprechende Menge an CaO beigelegt wurde.

Es wurden auch Versuche durchgeführt, Vanadium durch andere Übergangsmetalle zu ersetzen, nämlich durch Titan, Chrom und Zink. Zur Dotierung mit Ti und Cr wurde einer NaVO_3 - VO_2 -Ausgangsmischung TiO_2 -, bzw. CrO_2 -Pulver entsprechend der gewünschten Dotierung zugemischt. In beiden Fällen kam es zu einer starken Oxidation des gesamten Probengutes, es bildete sich zusätzlich NaV_3O_8 , wie es auch in einem Kontrollversuch, in dem ein NaV_2O_5 -Einkristall an Luft ausgelagert wurde, nachgewiesen werden konnte. Daraufhin wurde in einem Versuch statt des Dioxids das Sesquioxid Cr_2O_3 eingesetzt, aber ebenfalls erfolglos. Schon mit bloßem Auge war hinterher erkennbar, daß noch Spuren des grünen Cr_2O_3 -Pulvers vorhanden waren, daß es sich also nicht in der Schmelze und dann im Kristall gelöst hat, wie sich auch anschließend in Röntgendiffraktionsmessungen bestätigte.

Die Dotierung mit Zink dagegen, realisiert durch Beimischung von ZnO -Pulver, ist gelungen. Es wuchsen für die α' -Phase typische Kristalle, im Röntgendiffraktogramm findet man keine Anzeichen einer Fremdphase, und weitere Messungen physikalischer Eigenschaften belegen, daß sich die Zn^{2+} -Ionen in die Kristalle eingelagert haben (s. Kap. 3.2.2), wobei aber nicht klar ist, ob sie sich auf Na- oder V-Plätzen befinden.

In Tabelle 3.5 sind einige repräsentative Chargen von Einkristallen inklusive Züchtungsbedingungen und ihnen zugeordnete Probenbezeichnungen aufgelistet. Die Prozentangaben bei den dotierten Proben geben die Einwaageverhältnisse im Ausgangsmaterial wieder, die unter der Annahme festgelegt wurden, daß sich das dotierte Element im kristallisierenden NaV_2O_5 genauso gut wie im Flußmittel NaVO_3 löst.

Probenbezeichnung	NaVO_3 : VO_2	Dotierung	Schiffchenmaterial	Temperaturprogramm
$\alpha'1$	8:1	—	Quarz	$800^\circ\text{C} \xrightarrow{1} 350^\circ\text{C} \xrightarrow{20} \text{RT}$
$\alpha'2$	10:1	—	Platin	$800^\circ\text{C} \xrightarrow{4} 400^\circ\text{C} \xrightarrow{20} \text{RT}$
$\alpha'3$	10:1	—	Platin	$800^\circ\text{C} \xrightarrow{3} 600^\circ\text{C}$ $600^\circ\text{C} \xrightarrow{10} 400^\circ\text{C} \xrightarrow{30} \text{RT}$
$\alpha'4$	10:1	0.5% Ti	Platin	$800^\circ\text{C} \xrightarrow{3} 650^\circ\text{C} \xrightarrow{2} 500^\circ\text{C}$ $500^\circ\text{C} \xrightarrow{10} 300^\circ\text{C} \xrightarrow{30} \text{RT}$
$\alpha'5$	10:1	1% Ti	Platin	wie $\alpha'4$
$\alpha'6a$	war $\alpha'2$	—	Platin	$400^\circ\text{C}/7$ Tage/an Luft
$\alpha'6b$	war $\alpha'6a$	—	Platin	$500^\circ\text{C}/5$ Tage/an Luft
$\alpha'7$	10:1	1% Ca	Platin	$800^\circ\text{C} \xrightarrow{3} 470^\circ\text{C} \xrightarrow{10} \text{RT}$
$\alpha'8$	10:1	2% Ca	Platin	$800^\circ\text{C} \xrightarrow{3} 540^\circ\text{C} \xrightarrow{15} \text{RT}$
$\alpha'9$	10:1	1% Zn	Platin	$800^\circ\text{C} \xrightarrow{3} 500^\circ\text{C}$ $500^\circ\text{C} \xrightarrow{10} 300^\circ\text{C} \xrightarrow{30} \text{RT}$
$\alpha'10$	10:1	3% Zn	Platin	$800^\circ\text{C} \xrightarrow{3} 500^\circ\text{C}$ $500^\circ\text{C} \xrightarrow{10} 300^\circ\text{C} \xrightarrow{30} \text{RT}$

Tabelle 3.5: Probenbezeichnungen einiger Einkristalle der α' -Phase und Züchtungsbedingungen (die Zahlen über den Pfeilen geben Abkühlraten in $^\circ\text{C}/\text{h}$ an, und RT bedeutet Raumtemperatur).

Sie bezeichnen nicht unbedingt den tatsächlichen Gehalt in den Kristallen, wie im Fall von Li-Dotierung belegt werden konnte [Lohmann00b], wo der Gehalt in den Kristallen um einen Faktor 7.5 geringer war als eingewogen wurde. Über Ca-Dotierung wird berichtet, daß der mittels chemischer Analyse ermittelte Gehalt nahezu der Einwaage entspricht [Dischner01], bzw. in manchen Proben geringer ist (Faktor 0.75) als nominell per Einwaage vorgesehen war [Presura00b].

Für eine exakte Bestimmung des Dotierungsgehalts im Rahmen dieser Arbeit gezüchteter Kristalle standen leider keine genügend empfindliche und quantitativ genaue Meßmethoden zur Verfügung.

3.2.2 Charakterisierung

Als erstes Anzeichen dafür, daß zumindest in den Dotierungsversuchen $\alpha'8$ und $\alpha'10$ Ca, bzw. Zn eingelagert wurde, dient der in Abbildung 3.24 gezeigte Vergleich der EDX-Messungen mit der eines undotierten Kristalls $\alpha'1$.

Die drei Meßkurven wurden auf die V K_α -Linie normiert. Der Intensitätsverlauf der Probe $\alpha'8$ ist nahezu deckungsgleich mit dem der undotierten Probe $\alpha'1$, was die V K_β -Linie, die Na K_α -Linie (das Na-Defizit, das aus einer möglichen Ca-Dotierung resultieren müßte, konnte nicht aufgelöst werden) und den größten Teils des Unter-

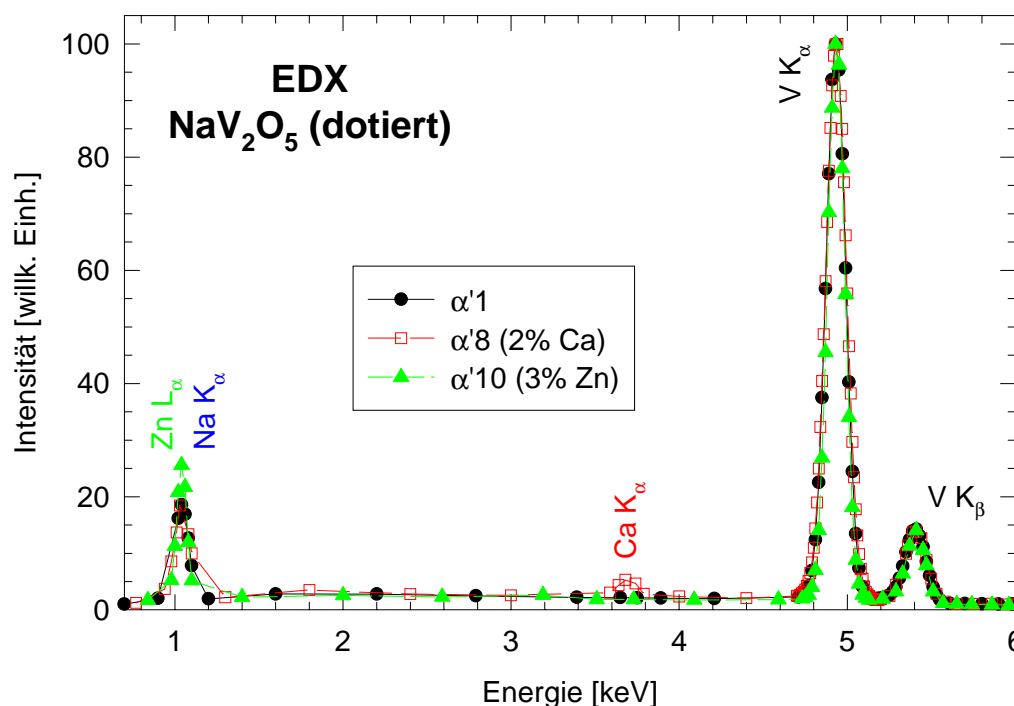


Abbildung 3.24: EDX-Messungen an zwei dotierten α' -Kristallen im Vergleich zu einem reinen Kristall, normiert auf die V K_{α} -Linie.

grunds zwischen den Peaks betrifft. Allerdings ragt zwischen 3.6 und 3.8 keV eine markante Erhebung aus dem Untergrund, die guten Gewissens der charakteristischen Ca K_{β} -Linie (3.69 keV) zugeschrieben werden kann.

Die Meßkurve der Probe $\alpha'10$ ist ebenfalls mit dem der reinen Probe beinahe deckungsgleich, was die V K_{β} -Linie und den Untergrund anbelangt. Die Na K_{α} -Linie von $\alpha'10$ bei 1 keV ist jedoch überhöht. Dies kann als Indiz für eine Zn-Dotierung gewertet werden, wenn man die höhere Intensität dahingehend deutet, daß zusätzlich zum Na-Signal (1.04 keV) noch die Zn L_{α} -Linie (1.01 keV) zur Gesamtintensität beiträgt, die bei der gegebenen Auflösung von 0.14 keV nicht voneinander getrennt werden können. Es ist aber nicht mehr als ein Indiz, weil bei den Energien der Zn K_{α} -Linie (8.64 keV) und der Zn K_{β} -Linie (9.57 keV) keine signifikant aus dem Untergrund ragende Intensität nachgewiesen werden konnte.

Röntgendiffraktion

Im vorigen Kapitel wurde schon vorweggenommen, daß die mit TiO₂ und CrO₂ dotierten Proben ebenso wie die an Luft ausgelagerte Probe oxidiert waren, wie aus der Bildung von NaV₃O₈ zu schließen ist, das mittels Röntgendiffraktion im Endprodukt nachgewiesen werden konnte. Gleichfalls mit Hilfe der Röntgendiffraktion konnte in den Produkten der Dotierungsversuche mit Cr₂O₃ ungelöstes Cr₂O₃ sowohl im erstarrten Flußmittel als auch in den gewachsenen α' -Einkristallen detektiert werden.

In den Produkten aller anderen Züchtungsversuche (sowohl reiner als auch mit

Probenbezeichnung	Gitterparameter			Dotierung
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	
$\alpha'1$	11.317(6)	3.613(2)	4.798(2)	—
$\alpha'3$	11.317(6)	3.611(2)	4.804(2)	—
$\alpha'4$	11.318(6)	3.612(2)	4.799(2)	0.5% Ti
$\alpha'5$	11.318(6)	3.613(2)	4.794(2)	1% Ti
$\alpha'6a$	11.315(6)	3.612(2)	4.795(2)	an Luft ausgelagert
$\alpha'7$	11.320(6)	3.613(2)	4.805(2)	1% Ca
$\alpha'8$	11.316(6)	3.613(2)	4.807(2)	2% Ca
$\alpha'10$	11.316(6)	3.612(2)	4.802(2)	3% Zn
[Carp75]	11.318(5)	3.611(2)	4.797(3)	—
[Isobe96]	11.30(8)	3.61(1)	4.80(1)	—
[von Schnering98]	11.311(2)	3.611(1)	4.800(1)	—
[Meetsma98]	11.311(1)	3.610(1)	4.800(1)	—
[Smolinski98]	11.316(4)	3.611(1)	4.797(1)	—
[Onoda99]	11.295(2)	3.605(1)	4.795(1)	—
[Onoda99]	11.294(1)	3.606(1)	4.806(2)	17% Ca
[Rogers00]	11.3142(3)	3.6107(1)	4.8034(1)	—
[Rogers00]	11.3155(3)	3.6114(1)	4.8052(1)	2% Ca
[Rogers00]	11.3124(7)	3.6118(2)	4.8079(2)	4% Ca
[Lohmann00b]	11.312(3)	3.6106(9)	4.8031(10)	—
[Lohmann00b]	11.312(2)	3.6096(11)	4.7974(7)	0.9% Li
[Lohmann00b]	11.313(5)	3.6104(19)	4.7927(15)	1.3% Li

Tabelle 3.6: Gitterparameter einiger Proben der α' -Phase im Vergleich zu Literaturangaben.

Magnetische Suszeptibilität

Der Hauptgraph in Abbildung 3.26 zeigt die Messung der magnetischen DC-Suszeptibilität, die an mehreren $b||B$ -orientierten undotierten Einkristallen der Charge $\alpha'3$ zwischen 2 K und 400 K durchgeführt wurde. Bei hohen Temperaturen erfolgt die für eindimensionale Spinketten typische Ausbildung eines breiten Maximums, hier um etwa 350 K. Die zugehörige Temperatur T_{max} läßt sich aus der zwischen 330 K und 360 K sehr flach verlaufenden Meßkurve nicht eindeutig und präzise ablesen, sie läßt sich besser aus einer Anpassung eines Bonner-Fisher-artigen Verhaltens reproduzieren, das die Suszeptibilität einer eindimensionalen gleichförmig antiferromagnetisch gekoppelten Heisenberg- $S = 1/2$ -Spinkette beschreibt [Bonner64]. Als Anpassungsparameter geht außer dem g -Faktor, der hier allerdings zu $g = 2$ festgelegt wurde, nur die Kopplungskonstante J ein, aus der sich T_{max} berechnen läßt: $T_{max} \approx 0.64 J/k_B$.

Für die Charge $\alpha'3$ ergibt sich unter Berücksichtigung der Daten von 250 K bis 400 K mit $J/k_B = 540$ K (und $T_{max} = 345$ K) ein kleinerer Wert als der von Isobe et al. aus DC-Suszeptibilitätsmessungen bis 700 K ermittelte Wert von $J/k_B = 560$ K [Isobe96] oder der von M. Lohmann aus ESR-Messungen bis ebenfalls 700 K ermittelte Wert von $J/k_B = 578$ K [Lohmann99]. Als Ursache dafür ist der begrenzte

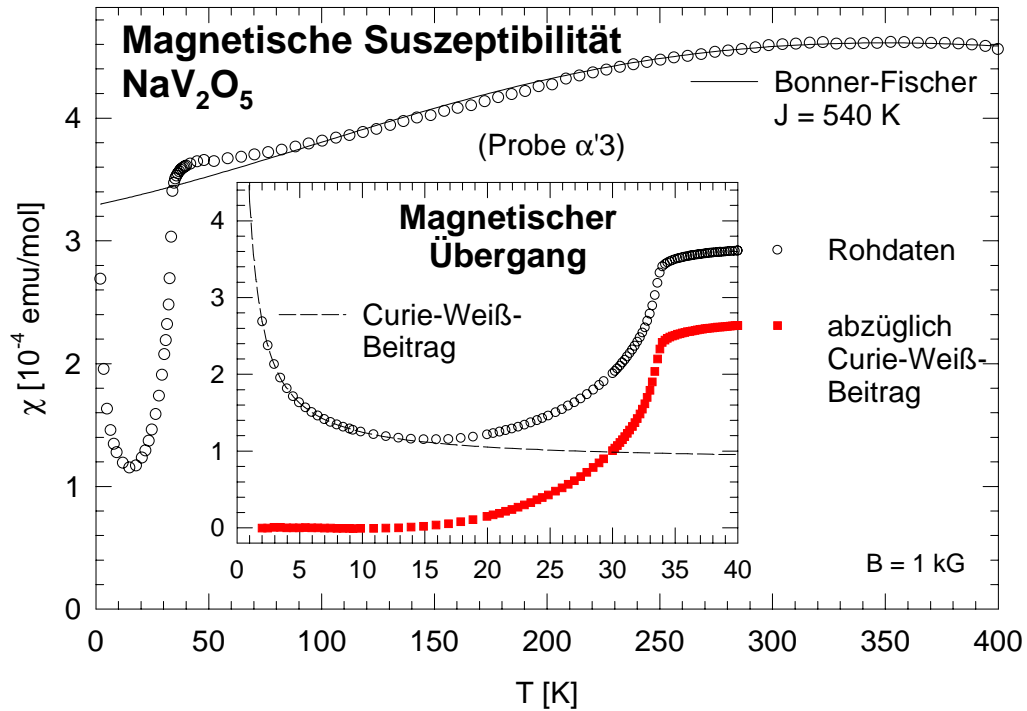


Abbildung 3.26: Magnetische Suszeptibilität von Einkristallen der Charge $\alpha'3$. Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung nach dem Bonner-Fisher-Modell [Bonner64] dar (s. Text). Der eingesetzte Graph zeigt vergrößert den magnetischen Übergang bei tiefen Temperaturen. Die gestrichelte Linie illustriert den mit einem Curie-Weiss-Gesetz angepaßten Beitrag magnetischer Störstellen, der dann von den gemessenen Rohdaten abgezogen wurde.

Temperaturbereich anzusehen, der hier für die damit unsicherere Anpassung herangezogen werden kann: nach unten durch etwa 250 K (darunter weichen die Meßdaten deutlich vom Modell ab [Lohmann99, Johnston00]) und nach oben durch 400 K (bedingt durch die experimentellen Voraussetzungen). Der Hochtemperaturbereich erweist sich demnach für die Probencharakterisierung als weniger geeignet, zumal auch die hier untersuchten Proben $\alpha'1$ -10 keine signifikante Variation im Hochtemperaturverlauf und den daraus abgeleiteten Größen wie J und T_{max} erkennen ließen.

Wesentlich empfindlicher auf die Qualität der Proben und auf Dotierung reagiert die magnetische Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen, die von der undotierten Probe $\alpha'3$ vergrößert im eingesetzten Graph in Abbildung 3.26 zu sehen ist und den charakteristischen drastischen Abfall unterhalb $T_C = 34$ K zeigt, hervorgerufen durch die Ausbildung einer Spinanregungslücke (s. Kap. 2.1.3). Der Anstieg zu tiefsten Temperaturen hin ist auf magnetische Störstellen zurückzuführen.

Zur Charakterisierung der Proben wird die kritische Temperatur und die Schärfe des Übergangs sowie die Größe des Curie-Weiss-Beitrags der magnetischen Störstellen herangezogen.

Dazu wurde zunächst dem Anstieg der Suszeptibilität von 10 K bis 2 K ein Curie-

Weiß-Gesetz der Form

$$\chi_{CW}(T) = \frac{C_{imp}}{T - \Theta}$$

angepaßt unter der Annahme, daß unterhalb 10 K das Signal der alternierenden Spinketten bereits verschwindend klein ist (gestrichelte Linie in Abb. 3.26, die noch zu $T > 10$ K fortgeführt ist). Dabei bezeichnet C_{imp} die Curie-Konstante und Θ die paramagnetische Curie-Weiß-Temperatur, deren Betrag für alle durchgeführten Anpassungen durchweg kleiner als 0.5 K war (in Übereinstimmung damit, daß man auch keine Wechselwirkung der Verunreinigungen untereinander erwarten würde). Aus C_{imp} läßt sich der molare Anteil der magnetischen Verunreinigungen abschätzen. Für $\alpha'3$ ergibt sich unter der Annahme, daß die Störstellen den Spin $S = 1/2$ tragen, $n_{imp} = 0.09$ mol%, bei größerem Spin sogar noch weniger.

Das nach Abzug des Curie-Weiß-Beitrags verbleibende intrinsische Signal des Übergangs läßt sich nicht einfach mit einer Anpassung einer analytischen Gleichung beschreiben. Entweder vermögen die zugrundeliegenden Modelle wie beispielsweise das alternierender Spinketten mit festem Alternierungsparameter nach Bulaevskii [Bulaevskii69] nicht die Schärfe des Übergangs zu reproduzieren, oder die Suszeptibilität läßt sich nicht mehr in geschlossener Form angeben, wie etwa nach der Erweiterung des Bulaevskii-Modells durch einen temperaturabhängigen Alternierungsparameter [Bray75]. Deshalb wurde zur Charakterisierung des magnetischen Übergangs die Ableitung $\frac{d\chi}{dT}$ herangezogen, die beim Übergang einen Peak aufweist, dessen Position als Übergangstemperatur T_C festgelegt wird und dessen Breite die Schärfe des Übergangs wiedergibt (s. rechte Hälfte der Abb. 3.27).

Abbildung 3.27 zeigt die graphische Umsetzung der oben beschriebenen Auswertung, Tabelle 3.7 gibt die daraus gewonnenen Ergebnisse an.

Die undotierten Chargen $\alpha'1$ -3 weisen im Rahmen der Auflösung gleich scharfe und gleich breite Übergänge mit identischen Übergangstemperaturen $T_C = 33.5$ K, aber unterschiedlichen Störstellenkonzentrationen auf. Hohe Übergangstemperaturen T_C lassen auf qualitativ hochwertige Proben schließen, da jegliche Arten von Dotierung, das Einbringen von Fehlstellen oder sonstige Arten an Imperfektion zu einer Verringerung von T_C führen (s. u.). Im Vergleich zur Literatur werden die hier gezüchteten reinen Kristalle bzgl. T_C von nur wenigen übertroffen und werden bzgl. ihres Anteils an Verunreinigungen n_{imp} von ebenfalls nur wenigen unterboten. Die qualitativ beste Probe, die sich durch den geringsten Gehalt an magnetischen Störstellen n_{imp} auszeichnet, stellt die Probe $\alpha'3$ dar.

Der Übergang der bei 400°C an Luft ausgelagerten Kristalle $\alpha'6a$ verschiebt nur unwesentlich zu tieferen Temperaturen (die Verschiebung liegt im Bereich der Meßpunkt-Schrittweite $\Delta T = 0.2$ K) und wird auch nur geringfügig breiter. Er ist aber nicht mehr so scharf ausgeprägt wie bei den undotierten Proben (Maximum der Ableitung nur noch weniger als halb so groß). Zudem ist der Curie-artige Anteil erheblich größer geworden. Nach der weiteren Wärmebehandlung bei 500°C an Luft ($\alpha'6b$) nimmt der Curie-Beitrag weiter zu und überdeckt beinahe den Übergang (in der Auftragung der Rohdaten), der nun stark verbreitert ist und so schwach ausgeprägt, daß sein Ableitungsverlauf um den Faktor 7 angehoben werden mußte

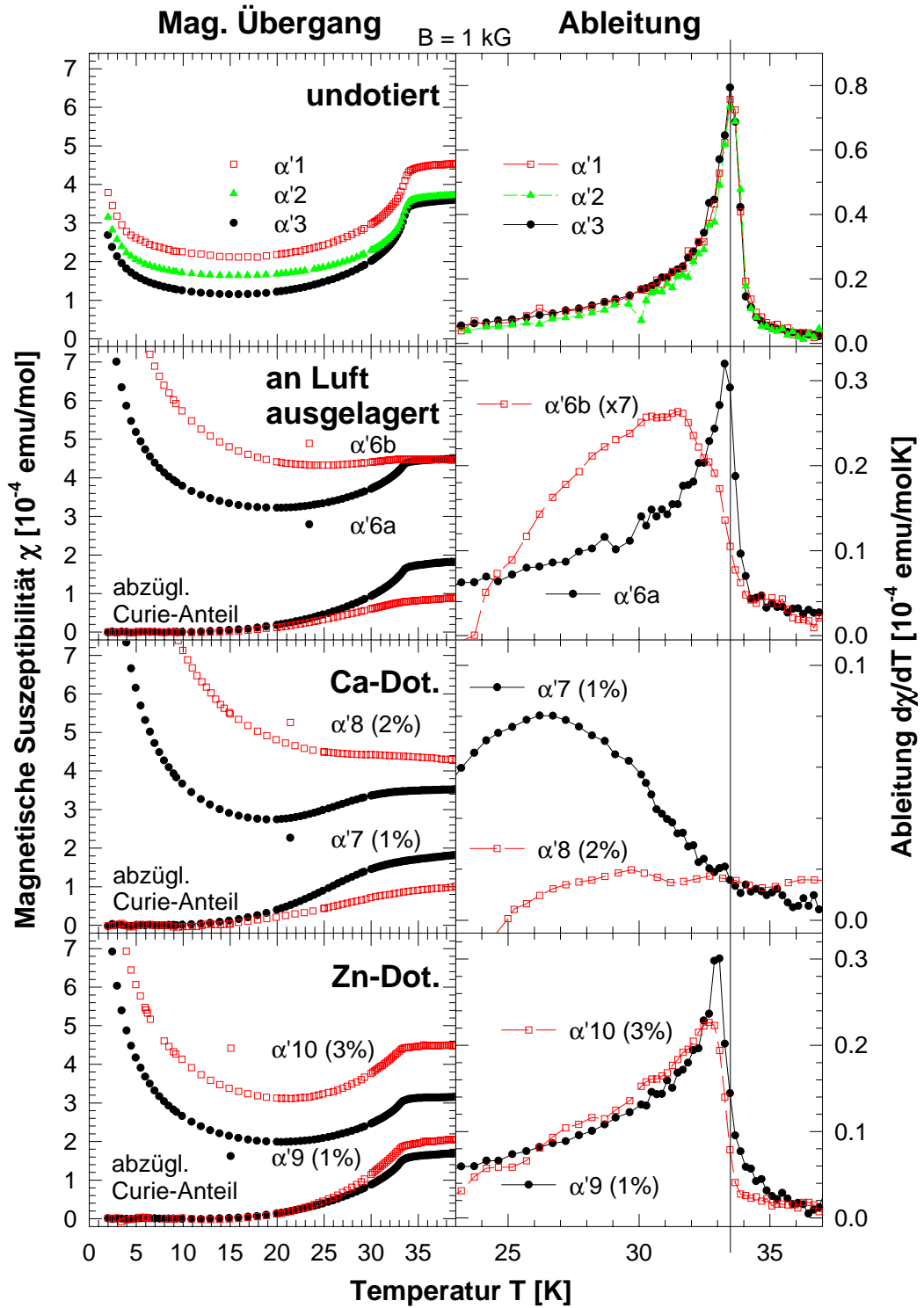


Abbildung 3.27: Tieftemperatur-Suszeptibilität der verschieden behandelten Proben mit, bzw. abzüglich des Curie-artigen Anteils (links) und zugehörige Ableitungen (rechts). Man beachte die unterschiedlichen Temperaturskalen der beiden Spalten und v. a. die unterschiedlichen Hochwert-Skalen der Ableitungsgraphen. Die durch alle Ableitungsgraphen durchgezogene senkrechte Linie markiert das Maximum der Ableitungen der undotierten Proben.

Probenbezeichnung	C_{imp} [$10^{-4} \frac{\text{emu K}}{\text{mol}}$]	n_{imp} ($S = \frac{1}{2}$) [mol%]	T_C aus $\frac{d\chi}{dT}$ [K]	Dotierung
$\alpha'1$	3.20	0.085	33.5	—
$\alpha'2$	3.48	0.093	33.5	—
$\alpha'3$	3.89	0.103	33.5	—
$\alpha'6a$	15.66	0.416	33.3	an Luft ausgelagert
$\alpha'6b$	30.44	0.810	31 ± 1	an Luft ausgelagert
$\alpha'7$	26.90	0.715	26 ± 1	1% Ca
$\alpha'8$	55.11	1.470	kein Üb.	2% Ca
$\alpha'9$	16.81	0.447	33.0	1% Zn
$\alpha'10$	24.47	0.651	32.7	3% Zn
Polykr. 726	11.81	0.314	33.5	—
Polykr. 898	80.48	2.142	kein Üb.	5% Ca
[Isobe96]	< 3.8	< 0.1	33.9	—
[Köppen98]	1.88	0.05	≈ 33	—
[Johnston00]	1.34-11.23	0.036-0.299	33.4	—
[Onoda99]	3.0	0.08	34.0	—
[Onoda99]	16.6	0.44	29.4	1% Ca
[Onoda99]	17.4	0.46	unsicher	2% Ca
[Onoda99]	34.4	0.92	kein Üb.	5% Ca
[Rogers00]	6.6	0.18	≈ 34	—
[Rogers00]	56.4	1.50	≈ 25	2% Ca
[Rogers00]	101.0	2.69	kein Üb.	4% Ca

Tabelle 3.7: Curie-Konstanten, daraus errechnete Konzentration magnetischer Störstellen und charakteristische Temperaturen einiger Proben der α' -Phase im Vergleich zu Literaturangaben.

um seine Struktur noch erkennen zu können. Das breite Maximum verschiebt zu $T_C = 31 \pm 1$ K.

Der Übergang der mit 1% Ca dotierten Probe $\alpha'7$ ist am breitesten und auch am stärksten verschoben ($T_C = 26 \pm 1$ K). Bei der mit 2% Ca dotierten Probe $\alpha'8$ ist kein Übergang mehr zu erkennen.

Der Übergang der mit 1% Zn dotierten Probe $\alpha'9$ ähnelt dem der Probe $\alpha'6a$, was Schärfe und Breite anbelangt, er ist aber mit $T_C = 33.0$ K zu tieferen Temperaturen verschoben. Bei Erhöhung der Einwaage auf 3% Zn ($\alpha'9$) fällt die weitere Änderung nur noch gering aus, was Breite, Höhe und Position ($T_C = 32.7$ K) der Peak-artigen Struktur der Ableitung betrifft.

Es wurde auch versucht den magnetischen Übergang mittels AC-Suszeptibilität in der Mutual Inductance Bridge (MIB, s. Kap 2.2.1) zu messen um dessen Druckabhängigkeit $T_C(p)$ verfolgen zu können. Aus den Absolutwerten der DC-Suszeptibilitätsmessungen und daran ausgerichteten Eichmessungen in der MIB konnte abgeschätzt werden, daß die Empfindlichkeit $\Delta U_{ind}/(\chi(35\text{K}) - \chi(15\text{K}))$ der MIB zwar noch ausgereicht hätte, um den Abfall in χ bei T_C aufzulösen, aber das Untergrund-

signal, das hauptsächlich auf der nicht perfekten Kompensation der Sekundärspule beruht, war zu groß um die kleinen Spannungsänderungen auf dem großen Offset-Signal aufzulösen.

Elektrischer Widerstand

α' - NaV_2O_5 ist, wie nach der Einstufung in der Literatur als Mott-Hubbard-Isolator (s. Kap. 2.1.3) zu erwarten war, isolierend im gesamten Temperaturbereich (s. Abb. 3.28). Es gibt in der Literatur eine temperaturabhängige Messung des elektrischen Widerstands [Isobe97b], allerdings nur in einem Intervall von 300 K bis zu etwa 240 K, das zu klein ist für eine verlässliche Bestimmung einer Gesetzmäßigkeit bezüglich der Temperaturabhängigkeit.

Deshalb wurde in dieser Arbeit der Widerstand von NaV_2O_5 -Einkristallen im speziell für Messungen höchster Widerstände ausgelegten Hochohm-Probenhalter gemessen, und zwar parallel zur b-Richtung, also entlang den Leitern, die die Spinketten tragen. Damit war es möglich, den Widerstand der reinsten Proben bis hinab zu etwa 80 K zu verfolgen, worauf versucht wurde, an diese Daten verschiedene Modelle anzupassen:

- thermisch aktivierte Anregung über eine Bandlücke gemäß

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.13)$$

Damit ließe sich möglicherweise die Bandlücke ermitteln und so zur Klärung der in Kap. 2.1.3 aufgeworfenen Frage, ob der Ladungstransport durch einen $\text{O}2p$ - $\text{V}3d$ Ladungstransfer (≈ 3 eV) oder durch einen $\text{V}3d$ - $\text{V}3d$ Sprosse-zu-Sprosse-Übergang (≈ 1 eV) erfolgt, beitragen

- Polaronen-Modelle gemäß

$$\rho(T) = AT^n \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.14)$$

wobei man im adiabatischen Fall $n = 1$ und im nicht-adiabatischen $n = 3/2$ erwartet

- Mott-Gesetz zum "variable range hopping" [Mott79] gemäß

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^d \quad \text{mit } d = \frac{1}{1+D} \quad (3.15)$$

T_0 : charakteristische (Mott-) Temperatur D : Dimensionalität

Anpassungen an das Bandlückenmodell nach Gl. 3.13 und an die Polaronenmodelle nach Gl. 3.14 brachten keine zufriedenstellende Übereinstimmung. Der Widerstandsverlauf läßt sich besser durch ein "variable range hopping (VRH)"-Gesetz der Form 3.15 (nach [Mott79]) beschreiben.

Das VRH-Modell charakterisiert den Ladungstransport in Halbleitern, in deren Energielücke zwischen den von delokalisierten Zuständen gebildeten Bändern sich zusätzlich lokalisierte Zustände befinden, geschaffen durch Amorphisierung, Dotierung oder sonstige Störstellen, die die Gitterperiodizität beeinträchtigen und so (Anderson-)Lokalisierung hervorrufen. Diese lokalisierten Zustände in der Bandlücke müssen teils besetzt und teils leer sein, so daß die Fermienergie innerhalb dieser Zustände liegt. Ist die Bandlücke groß, bzw. die Temperatur im Vergleich zur Bandlücke so gering, daß der Maxwell-Boltzmann-gewichtete Anteil an thermisch ins Leitungsband aktivierten delokalisierten Ladungsträgern verschwindend klein wird, so dominiert der perkolative Ladungstransport über die Störstellen durch Hüpfen. Mit abnehmender Temperatur werden Hüpfprozesse unwahrscheinlicher, je größer die Energiedifferenzen zwischen den lokalisierten Zuständen sind. Daher werden Sprünge zwischen Zuständen ähnlicher Energie bevorzugt, auch wenn die räumlichen Abstände zwischen diesen größer sind (deshalb *variable range hopping*). Die Abhängigkeit von der Dimension D kommt daher, daß das Volumen V , in dem sich mögliche erreichbare Zustände im Abstand r befinden, von D abhängt: $V \sim r^D$

Maximiert man die Wahrscheinlichkeit für einen Hüpfprozeß, so gelangt man zu der Dimensions- und Temperaturabhängigkeit des Widerstands nach Gl. 3.15, wobei die charakteristische Temperatur T_0 (auch Mott-Temperatur genannt) umgekehrt proportional zur Zustandsdichte der Störstellen am Fermi-niveau $N_0(E_F)$ und zur Lokalisierungslänge ξ^D der Wellenfunktionen der lokalisierten Zustände ist:

$$k_B T_0 = \frac{a}{N_0(E_F) \xi^D} \quad (3.16)$$

Für die dimensionslose Variable a werden in unterschiedlichen theoretischen Abhandlungen verschiedene Zahlenwerte angegeben, sie sind jedoch alle von der Größenordnung 1.

Von den getesteten Auftragungen des an undotierten Kristallen gemessenen Widerstands $\ln \rho$ über $1/T^d$ für $d = 1/2, 1/3, 1/4$ (entspricht $D = 1, 2, 3$) ergab sich die beste Übereinstimmung mit einem linearen Verlauf nicht etwa für $d = 1/2$ ($D = 1$), wie man angesichts der eindimensionalen Leiterstruktur erwarten könnte, oder für $d = 1/3$ ($D = 2$), wenn man Hüpfen innerhalb der V-O-Ebenen annimmt, sondern für $d = 1/4$ ($D = 3$), wie in Abbildung 3.28 aufgetragen ist.

Läßt man alternativ den Exponenten d neben den Parametern ρ_0 und T_0 in Gl. 3.15 als weiteren freien Parameter zur Anpassung zu, so erhält man im Fall der in Abb. 3.28 aufgetragenen Messung unter Berücksichtigung der Daten von 300 K-85 K einen Wert von $d = 0.232$ ($D = 3.3$), und aus weiteren durchgeführten Messungen ähnlich nahe an $d = 0.25$ ($D = 3$) liegende Werte, so daß eine Auftragung über $1/T^{1/4}$ gerechtfertigt erscheint.

Demnach müßte der Ladungstransport also durch Hüpfprozesse über lokalisierte Zustände nahe dem Fermi-niveau erfolgen, die entgegen der Erwartung aus der niedrigdimensionalen Kristall- und elektronischen Struktur (s. Kap 2.1.3) in allen drei Raumrichtungen für einen Hüpfprozeß zugänglich sind.

In Abbildung 3.29 wird der Widerstandsverlauf undotierter und dotierter Kristalle

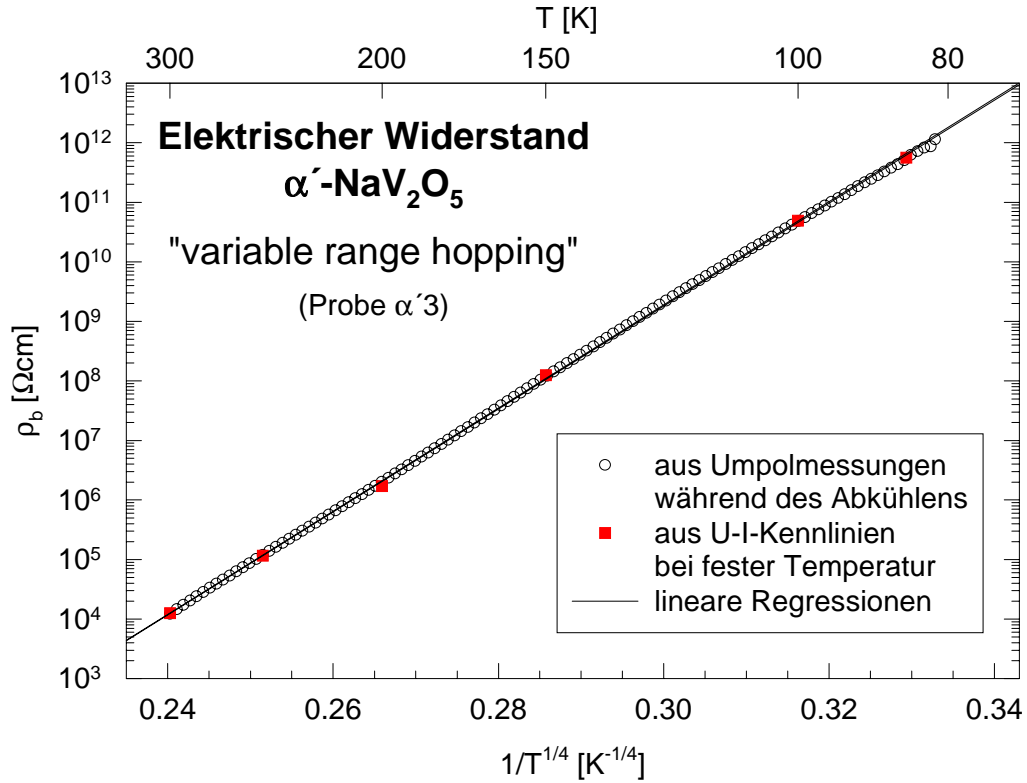


Abbildung 3.28: Spezifischer Widerstand eines reinen NaV_2O_5 -Einkristalls, der in dieser Auftragung gemäß Gleichung 3.15 (mit $D = 3$) für dreidimensionales "variable range hopping" linear verlaufen sollte.

verglichen. Die zugehörige Tabelle 3.8 listet den spezifischen Widerstand bei 300 K und die aus der Steigung bestimmte charakteristische Temperatur T_0 der einzelnen Messungen auf. Mit zunehmender Dotierung weichen die Meßkurven von einem linearen Verlauf ab. Während der Widerstand von $\alpha'7$ noch über dem gesamten Temperaturbereich nach Gl. 3.15 mit $d = 1/4$ ($D = 3$) angepaßt werden konnte, gelang dies mit den Meßkurven der Proben mit 2% und 3% Fremdatomen ($\alpha'8$, $\alpha'10$) nur noch bei tiefen Temperaturen (< 150 K) zufriedenstellend. Das könnte darin begründet sein, daß je höher die Störstellendichte (wie bei stärkerer Dotierung zu erwarten ist) und je höher die Temperatur ist, desto eher nächstes-Nachbar-Hüpfen ermöglicht wird, das nicht der VRH-Abhängigkeit nach Gl. 3.15 folgt. Deshalb wurde T_0 dieser Proben aus der Steigung $T_0^{1/4}$ unterhalb 150 K ermittelt.

$\rho(300 \text{ K})$ von $\alpha'1$ ist knapp 20% kleiner als $\rho(300 \text{ K})$ von $\alpha'3$, die Absolutwerte könnten innerhalb des Fehlers, der hauptsächlich in der Bestimmung des Geometriefaktors begründet liegt, sogar gleich sein. Mit zunehmender Dotierung fällt $\rho(300 \text{ K})$ rasch ab.

Die Steigung von $\alpha'1$ ist deutlich kleiner als die von $\alpha'3$. Die Meßkurven der dotierten Proben $\alpha'7$ und $\alpha'10$ verlaufen nochmals flacher (und untereinander ungefähr gleich steil). Einzig der Widerstandsverlauf von $\alpha'8$ weicht von der Systematik ab und steigt fast so steil an wie der von $\alpha'3$.

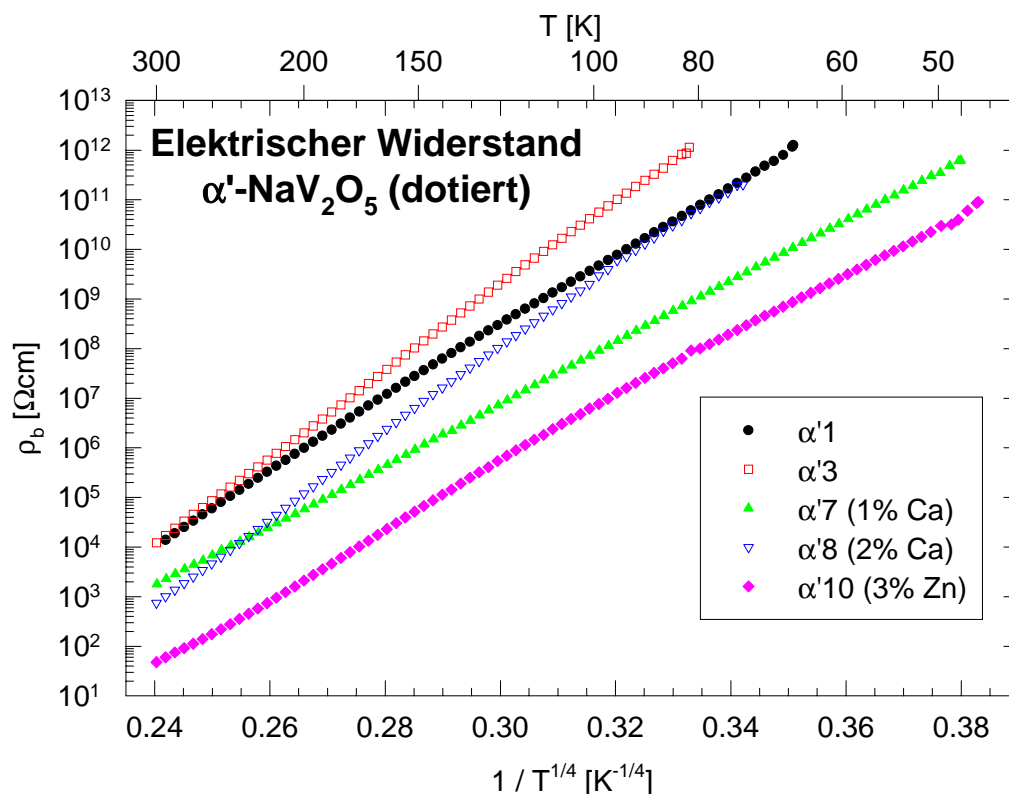


Abbildung 3.29: Vergleich des spezifischen Widerstands von zwei undotierten und drei dotierten Einkristallen der α' -Phase.

Probe	Dotierung	$\rho(300 \text{ K})$ [kΩcm]	T_0 [10^8 K]
$\alpha'1$	—	10.28	7
$\alpha'3$	—	12.13	14
$\alpha'7$	1% Ca	1.70	4
$\alpha'8$	2% Ca	0.75	12
$\alpha'10$	3% Zn	0.05	4

Tabelle 3.8: Spezifischer Widerstand bei 300 K und aus den Steigungen der Widerstandsverläufe in Abb. 3.29 ermittelte charakteristische Temperaturen T_0 . Der Widerstand von $\alpha'8$ und $\alpha'10$ verläuft oberhalb 150 K nicht mehr linear, die Steigung wurde in diesen Fällen aus den Meßpunkten unterhalb 150 K bestimmt.

Gleichung 3.16 bietet eine Erklärung für die in Tabelle 3.8 vorherrschende Tendenz, daß $\rho(300\text{ K})$ und T_0 mit steigender Dotierung abnehmen (abgesehen von T_0 von $\alpha'8$): mit zunehmender Dotierung nimmt auch die Dichte $N_0(E_F)$ der Zustände am Fermi-niveau zu, über die der Ladungstransport erfolgt. Das erhöht einerseits die Leitfähigkeit, gleichbedeutend mit einer Verringerung des Widerstands, und andererseits verringert sich T_0 , wie direkt aus der Gleichung 3.16 ersichtlich ist (unter der Annahme, daß sich die Lokalisierungslänge ξ nicht zu stark dabei ändert).

Daß $\rho(300\text{ K})$ und T_0 der nominell undotierten Probe $\alpha'1$ kleiner als die Werte der ebenfalls undotierten Probe $\alpha'3$ sind, fügt sich ebenso in dieses Bild ein, wenn man bedenkt, daß $\alpha'1$ eine höhere Konzentration an Verunreinigungen aufweist, wie aus dem Curie-Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität bei tiefsten Temperaturen abgeschätzt wurde (s. Tab. 3.7), und davon ausgeht, daß die Zustandsdichte $N_0(E_F)$ mit der Störstellenkonzentration n_{imp} aus der magnetischen Suszeptibilität korreliert ist.

Es war nicht möglich festzustellen, ob der magnetische Übergang bei $T_C = 34\text{ K}$ eine Signatur im Widerstandsverlauf hinterläßt, weil der Widerstand undotierter Proben unterhalb etwa 60 K mit $R > 10^{14}\ \Omega$ zu groß für eine verlässliche Messung im verwendeten Hochohm-Probenhalter wurde. Selbst bei dotierten Proben mit höherer Leitfähigkeit, die aber in der magnetischen Suszeptibilität immer noch einen Übergang zeigten, konnte der Widerstand nicht bis unterhalb T_C verfolgt werden.

Unter Anwendung von äußerem Druck nimmt der spezifische Widerstand ebenfalls ab, aber nicht stark genug um die Nachteile des Probeneinbaus in die Druckzelle im Vergleich zum Hochohm-Probenhalter wettzumachen (keine auf dem hohen Potential mitgeführte Abschirmung und noch größere Probleme durch Leckstrom über Druckmedium), so daß auch druckabhängige Widerstandsmessungen in der Nähe von T_C nicht möglich waren.

Thermokraft

Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft mehrerer undotierter und eines Elektron-dotierten Einkristalls zwischen 250 K und 380 K (unterhalb 250 K war der Probenwiderstand zu groß, so daß Aufladungseffekte Thermokraftmessungen unmöglich machten) ist in Abbildung 3.30 dargestellt.

Es zeichnet sich keine Systematik ab. Die Thermokraft der undotierten Proben kann positives Vorzeichen haben und mit fallender Temperatur ansteigen ($\alpha'1$), oder nahezu konstant auf einem betragsmäßig hohen negativen Niveau verlaufen ($\alpha'2$), oder sogar mit sinkender Temperatur das Vorzeichen von negativ zu positiv wechseln ($\alpha'3$).

Selbst bei der Elektron-dotierten Probe ($\alpha'7$), für die man nach den Ausführungen zur Thermokraft in Kap. 3.1.2 negatives Vorzeichen im gesamten Temperaturbereich erwarten würde, beobachtet man beim Abkühlen einen Vorzeichenwechsel von negativ zu positiv.

Dieses uneinheitliche Verhalten ist neben der $1/T^{1/4}$ -Abhängigkeit des Widerstands ein weiteres Anzeichen dafür, daß beim elektronischen Transport nicht intrinsisches Verhalten beobachtet wird, sondern Leitung über Störstellen vorliegt,

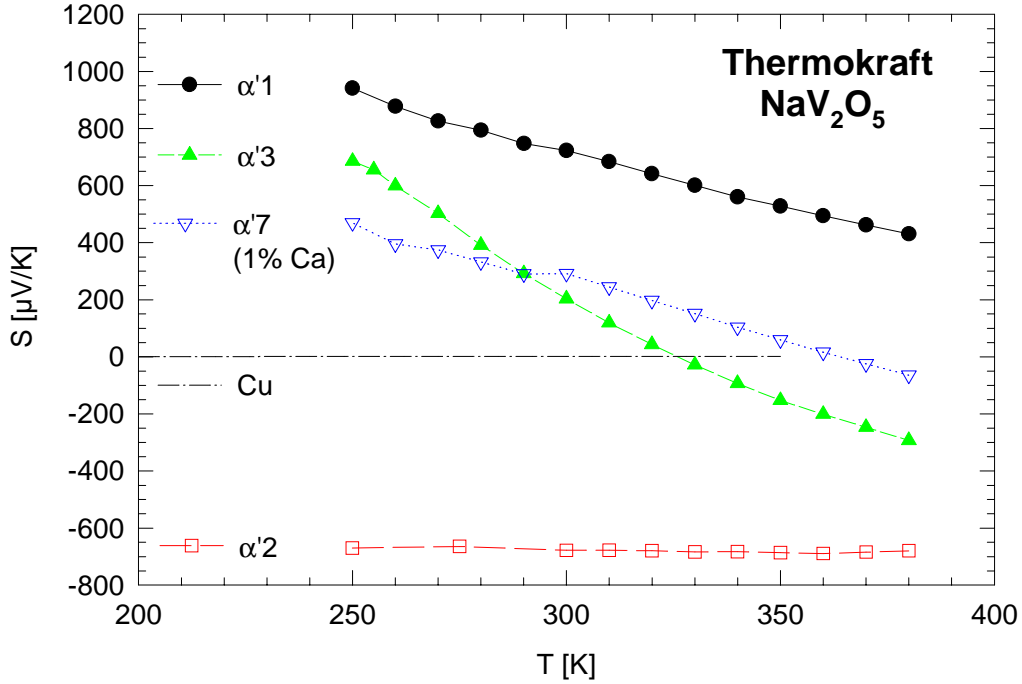


Abbildung 3.30: Thermokraft dreier undotierter Einkristalle ($\alpha'1-3$) und eines dotierten Kristalls ($\alpha'7$) über der Temperatur. Im Vergleich dazu die verschwindend geringe Thermokraft von Kupfer $|S(T)| < 2 \mu\text{V/K}$.

die sowohl Loch- als auch Elektron-artigen Ladungstransport ermöglichen kann. Da sich dann die Gesamt-Thermokraft S_{ges} aus der Summe der beiden Anteile zusammensetzt, gewichtet mit der jeweiligen Leitfähigkeit (Gl. 3.3), kann S_{ges} entweder positiv oder negativ sein, je nach Beweglichkeit der Ladungsträgersorte, und sogar bei Variation der Temperatur das Vorzeichen wechseln, wenn sich das Verhältnis der Beweglichkeiten temperaturabhängig ändert.

Wie schon in den Erläuterungen zur Thermokraft von Systemen mit lokalisierten Ladungsträgern, in denen Transport durch Hüpfprozesse stattfindet, in Kap. 3.1.2 angemerkt wurde, ist der Betrag der Thermokraft groß für kleine Ladungsträgerdichten c (Verhältnis der Anzahl der Ladungsträger zur Anzahl der Hüpfplätze). Schreibt man die temperaturunabhängige Thermokraft der Probe $\alpha'2$ von $S = -680 \mu\text{V/K}$ solchen Transportprozessen zu, so ergibt sich nach Gl. 3.11 (Fermionen mit Spin) ebenso wie nach Gl. 3.12 (Fermionen mit Spin und starker lokaler Coulombabstoßung U) eine Konzentration von $c = 0.08\%$, die von der gleichen Größenordnung wie die aus Suszeptibilitätsmessungen abgeschätzte Konzentration magnetischer Störstellen ist (vgl. Tab. 3.7).

3.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Es wurden qualitativ hochwertige Einkristalle der reinen α' - NaV_2O_5 -Phase gezüchtet, die sich durch eine vergleichsweise geringe Konzentration magnetischer Störstellen n_{imp} und eine hohe Übergangstemperatur T_C auszeichnen (Tab. 3.7).

Die Ca-Dotierung verlief erfolgreich. Bei einer Einwaage von 1% Ca setzt der magnetische Übergang nicht so abrupt ein, die Suszeptibilität fällt viel schwächer ab, die größte Änderung der Suszeptibilität erfolgt bei tieferen Temperaturen und der Übergang wird breiter als bei den undotierten Proben. Bei 2% Ca ist kein Übergang mehr festzustellen. Der zu tiefsten Temperaturen ansteigende Curie-Beitrag wird mit zunehmender Ca-Dotierung erwartungsgemäß größer, weil dem System zusätzliche Elektronen zugeführt werden. Die zugehörige Curie-Konstante der 2%-Probe ist ungefähr doppelt so groß wie die der 1%-Probe.

Auch die Dotierung mit Zn wirkt sich auf den Übergang aus, wenn auch nicht so stark wie bei Ca-Dotierung (bei den hier vorgenommenen Einwaagen). Bei der 1%-Probe ist der Übergang nicht so sehr verschoben und der Abfall der Suszeptibilität noch viel deutlicher ausgeprägt als bei Ca-Dotierung, aber nicht so stark wie bei den reinen Proben (Maximum der Ableitung nur 40% verglichen mit den reinen Proben). Aus einem verdreifachten Zn-Anteil in der Einwaage ergibt sich keine große Änderung des magnetischen Übergangs mehr, verglichen mit der 1%-Probe, was auf einen kleineren Diffusionskoeffizienten oder eine geringere Löslichkeit für Zn (im Vgl. zu Ca) in NaV_2O_5 hindeutet.

Angenommen, daß durch Auslagern von NaV_2O_5 an Luft Na aus den Proben entfernt wird, bzw. eine Oxidation von vierwertigen Vanadium-Ionen zu fünfwertigen stattfindet, so entspricht diese Behandlung einer Loch-Dotierung. Bei der bei 400°C ausgelagerten Probe $\alpha'6a$ ist noch keine allzu starke Änderung des magnetischen Übergangs festzustellen, der Verlauf der Suszeptibilität entspricht in etwa dem der mit 1% Zn dotierten Probe. Bei der nachfolgend bei 500°C ausgelagerten Probe $\alpha'6b$ ist der Übergang schon fast verschwunden. Im Vergleich zu den Messungen von Isobe et al. an Na-defizitären Proben $\text{Na}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ [Isobe97b, Isobe98] läßt sich dem Suszeptibilitätsverlauf unterhalb 40 K nach die Probe $\alpha'6a$ zu $x < 1\%$ und die Probe $\alpha'6b$ zwischen 2% und 3% einordnen (für $x > 3\%$ verschwindet der Übergang). Mit zunehmender Loch-Dotierung nimmt der Curie-Anteil bei tiefsten Temperaturen zu, was darauf zurückgeführt werden kann, daß durch die Einführung von Löchern die vermehrt geschaffenen V^{5+} -Ionen nicht mehr zur Singlett-Bildung zur Verfügung stehen und somit mehr freie V^{4+} -Ionen zur Suszeptibilität beitragen.

Alle Arten von Dotierungen, sei es Elektron-Dotierung wie hier mittels Zn- oder Ca-Beigabe durchgeführt (s. auch [Lohmann99, Onoda99, Rogers00, Dischner01]), oder Loch-Dotierung durch Na-Defizit (s. [Isobe97b, Isobe98, Weiden98]), oder isoelektronisch mittels Li oder K (s. [Lohmann99, Lohmann00b, Dischner01]), führen zu einer Unterdrückung des magnetischen Übergangs. Das läßt sich nicht einfach auf eine Änderung des Gitters zurückführen. Zwar nimmt der Gitterparameter c mit zunehmendem Na-Unterschub ab während a und b sich kaum ändern (ebenso wie beim Anlegen äußeren Drucks, wobei der Übergang ebenfalls verschwindet [Loa99, Kremer99]), aber bei Ca-Dotierung nimmt c eher zu und bei Zn- und Li-Dotierung sind die Gitterparameter nur sehr schwach konzentrationsabhängig. Vielleicht sind für die Unterdrückung des magnetischen Übergangs Auswirkungen der mit steigender Dotierung sicherlich zunehmenden Unordnung verantwortlich, oder eine durch das Hinzufügen/Entfernen von Ladungsträgern erzeugte Störung der langreichweitigen Zwischenplatz-Coulombwechselwirkungen V_a , V_a oder V_{xy} , die ja in

mehreren theoretischen Arbeiten als entscheidend für die Ausbildung der Ladungsordnung angesehen werden (s. Kap. 2.1.3).

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstands, die einer Gesetzmäßigkeit für dreidimensionales "variable range hopping" folgt, und das "unsystematische" Verhalten der Thermokraft lassen trotz der in DC- und ESR-Suszeptibilitätsmessungen belegten hohen Qualität vermuten, daß der Ladungstransport extrinsisch über Störstellen erfolgt, die dreidimensional verteilt sind, entgegen der Erwartung aus der niedrigdimensionalen Kristall- und elektronischen Struktur (s. Kap. 2.1.3).

3.3 η -Na_{1.29}V₂O₅

3.3.1 Einkristallzucht

Einkristalle der η -Phase können nicht aus der Eigenschmelze gezüchtet werden, weil diese Verbindung nicht kongruent schmilzt/erstarrt, sondern sich oberhalb 700°C zersetzt, wie durch langsames Aufheizen polykristalliner η -Preßlinge im evakuierten abgeschlossenen Quarzrohr nachvollzogen werden konnte. Ab etwa 700°C wird die Oberfläche des schwarzen Pulverpreßlings glasig-glänzend. Bei weiterer Erwärmung wird die ganze Tablette weich, verformt sich, beginnt zu fließen und oberhalb 800°C aufzuschmelzen. Nach der Erstarrung lag lt. Röntgenbeugungsmessungen ein Phasengemisch aus α' -NaV₂O₅, NaVO₃ und den Vanadiumoxiden V₂O₅, V₂O₃ oder V₄O₇ (und manchmal noch der κ -Phase) vor, je nachdem bis zu welcher Temperatur aufgeheizt und wie rasch wieder abgekühlt wurde.

Hält man den Preßling jedoch längere Zeit bei 700°C, so entstehen schon nach wenigen Tagen kleine glänzende Kristalle auf der Tablette (s. Abb. 3.31), die sich nach Röntgendiffraktionsmessungen als NaV₆O₁₁-Einkristalle herausstellten. Der Rest der Tablette bestand aus einem Gemisch aus NaVO₃, V₂O₅ und V₂O₃. NaV₆O₁₁ zersetzt sich oberhalb 750°C [Kanke90], weshalb es nicht in der erstarrten Masse des oben beschriebenen Aufschmelzvorgangs nachgewiesen werden konnte.

NaV₆O₁₁ kristallisiert in einer hexagonalen Struktur ($P6_3/mmc$) [de Roy87, Kanke90, Kanke92], was sich auch in der makroskopischen Form der Kristalle widerspiegelt. Diese gemischt-valente Verbindung weist eine anisotrope metallische Leitfähigkeit auf und ordnet unterhalb $T_C = 64$ K ferro- oder ferrimagnetisch [Uchida91, Uchida95, Goering99].

NaV₆O₁₁ fügt sich nicht in die Reihe der Natriumvanadiumbronzen Na_xV₂O₅ ein. Die Details der Präparation wurden deshalb so eingehend geschildert, weil daraus schon zu erahnen ist, daß die oben in den Produkten aufgezählten Verbindungen

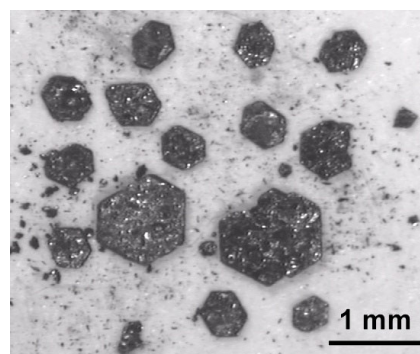


Abbildung 3.31: NaV₆O₁₁-Einkristalle, durch Auslagern aus der polykristallinen η -Nährphase (Probe 936) gewachsen.

im mehrdimensionalen Phasendiagramm aus Temperatur, Komposition $\text{Na}_x\text{V}_y\text{O}_z$ und evtl. Sauerstoffpartialdruck "benachbart" liegen könnten. Der magnetische Ordnungsübergang von $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ bei $T_C = 64$ K wurde erwähnt, weil dadurch $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ mittels Suszeptibilitätsmessungen als minimale Fremdphase in η -Einkristallen nachgewiesen werden konnte, was mittels Röntgendiffraktionsmessungen nicht möglich war (s. nachfolgendes Kap. 3.3.2), und aus vergleichenden Magnetisierungsmessungen sogar der Fremdphasenanteil abgeschätzt werden konnte.

Die einzigen Angaben, bzw. Hinweise aus der Literatur zur Züchtung von Einkristallen der η -Phase finden sich in den beiden voneinander unabhängigen Veröffentlichungen zur Strukturbestimmung in den kurzen Abschnitten zur Probenpräparation.

Isobe et al. berichten, daß in polykristallinem Material, das mittels Festkörperreaktion einer NaVO_3 -, V_2O_3 - und V_2O_5 -Pulvermischung der Zusammensetzung $\text{Na}_{1.3}\text{V}_2\text{O}_5$ synthetisiert wurde, häufig kleine Kriställchen zu finden sind, von denen ein Exemplar der Größe $0.25 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$ für die Röntgenstrukturanalyse ausgewählt wurde [Isobe99].

Millet et al. schildern, daß Na_2CO_3 -, V_2O_3 -, VO_2 - und V_2O_5 -Pulver in "gewissen Verhältnissen" gemischt und zwischen 620°C und 680°C im abgeschlossenen System zur Reaktion gebracht wurden, worauf das Produkt anschließend als Ausgangsmaterial für die Einkristallzucht diente, für die ein Flußmittelverfahren angewandt wurde [Millet99a]. Nähere Details wurden nicht angegeben, dazu wurde auf einen noch zu erscheinenden Artikel verwiesen, der aber nach dem heutigen Stand der Literaturrecherche noch nicht publiziert ist. Die Größe des für die Strukturanalyse verwendeten Kristalls wurde von Millet et al. zu $0.25 \times 0.10 \times 0.05 \text{ mm}^3$ angegeben.

Die in dieser Arbeit dargestellten Einkristalle entstammen einem Selbstfluß-Verfahren, bei dem in Anlehnung an die Vorgehensweise zur Züchtung der α' -Phase eine $\text{NaVO}_3\text{:VO}_2$ -Pulvermischung im Verhältnis 10:1 aufgeschmolzen wurde, aber nicht im Pt-Schiffchen in einer evakuierten abgeschlossenen Ampulle, sondern im SIGRADUR-Tiegel im permanent gepumpten Graphitofen unter somit stark reduzierender Atmosphäre (Beschreibung des experimentellen Aufbaus in Kap. 2.2.1).

Das Probengut wurde mit Raten zwischen 400°C/h und 600°C/h aufgeheizt. Da sich das Thermoelement, auf das geregelt wird, unterhalb des Tiegels befindet und von diesem abgeschattet wird, ist die Regeltemperatur stets kleiner als die Temperatur der Schmelze im Tiegel. Durch das am Deckel des Ofengehäuses angeflanschte Sichtfenster konnte beobachtet werden, daß die überwiegend aus NaVO_3 bestehenden Pulvermischungen in den mehrfachen Versuchen zwischen 450°C und 510°C aufschmolzen (also nicht immer bei der gleichen angezeigten Temperatur), wohingegen der Schmelzpunkt von NaVO_3 tatsächlich 630°C beträgt. Beginnend von Temperaturen zwischen 10°C und 100°C oberhalb des beobachteten Schmelzpunktes wurde dann mit Raten zwischen 1°C/h und 5°C/h bis Raumtemperatur abgekühlt.

Hinterher konnte das überschüssige polykristallin erstarrte Flußmittel NaVO_3 mit heißem Wasser ausgewaschen werden. Übrig blieben Einkristalle manchmal mehrerer Phasen, die aber anhand ihrer Form leicht voneinander unterschieden und separiert werden können:

- quader-, stäbchen- oder plättchenförmige α' -Einkristalle (s. Abb. 3.23 in Kap. 3.2.1)
- dünne, vielfach miteinander vernetzte Nadeln der κ -Phase (s. Abb. 3.37 und Abb. 3.38 im nächsten Kap. 3.4 zur κ -Phase)
- schiffchenförmige, an den langen Enden spitz zulaufende Einkristalle der η -Phase, wie in Abbildung 3.32 gezeigt

In Tabelle 3.9 sind einige repräsentative Chargen von Einkristallen inklusive Züchtungsbedingungen und ihnen zugeordnete Probenbezeichnungen aufgelistet.

Probenbezeichnung	Temperaturprogramm	Schmelzpunkt	gewachsene Einkristalle
$\eta 1$	RT $\xrightarrow{400^\circ\text{C/h}}$ 560°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/h}}$ RT	500°C	α' , η , κ
$\eta 2$	RT $\xrightarrow{400^\circ\text{C/h}}$ 520°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/h}}$ RT	490°C	η , κ
$\eta 3$	RT $\xrightarrow{400^\circ\text{C/h}}$ 515°C $\xrightarrow{4^\circ\text{C/h}}$ RT	470°C	η (viel), κ (wenig)

Tabelle 3.9: Züchtungsbedingungen (RT bedeutet Raumtemperatur) und Probenbezeichnungen einiger Einkristalle der η -Phase, die für weitere Untersuchungen aus der Mischung an erhaltenen Einkristallen aussortiert wurden. Die angegebenen Temperaturen sind die von der Ofensteuerung angezeigten Regeltemperaturen und entsprechen aufbaubedingt nicht den Temperaturen der Schmelze (s. Text).

Welcher Züchtungsparameter dafür ausschlaggebend ist, welchen Anteil an der Gesamtausbeute die Kristalle der einzelnen o. g. Phasen stellen, konnte nicht eindeutig aufgeklärt werden. Es scheint sich aber die Tendenz abzuzeichnen, daß je höher die Temperatur über dem beobachteten Schmelzpunkt war, von der an abgekühlt wurde, desto eher wurde das Wachstum der α' -Phase begünstigt. Je weniger die Starttemperatur den Schmelzpunkt überschritt, desto mehr Kristalle der κ -Phase bildeten sich. Bei "mittleren" Temperaturen wuchsen die η -Kristalle besser. Das trifft besonders auf Charge $\eta 3$ zu, in der sich überwiegend Kristalle der η -Phase befanden, die zudem größer waren als in allen anderen Chargen, die η -Kristalle enthielten.

Abbildung 3.32 zeigt eines der größeren Exemplare von Kristallen aus der $\eta 3$ -Charge mit $3 \times 1.5 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Die meisten anderen Einkristalle maßen typischerweise $2 \times 0.6 \times 0.3 \text{ mm}^3$. Die Kristalle aus anderen Chargen wiesen dieselbe charakteristische Form auf und waren in der Mehrzahl etwas mehr als 1 mm lang (von Spitze zu Spitze).

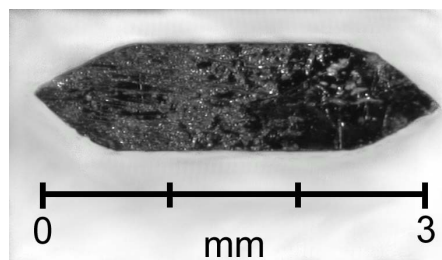


Abbildung 3.32: Typische Form der η -Einkristalle, wie gewachsen.

Probenbezeichnung	Gitterparameter			
	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
$\eta 1$	15.200(8)	5.029(3)	20.76(2)	109.17(6)
$\eta 2$	15.196(8)	5.031(3)	20.78(2)	109.18(6)
$\eta 3$	15.211(8)	5.034(3)	20.81(2)	109.23(6)
Polykristall 1098 Einwaage $x = 1.286$	15.199(8)	5.031(3)	20.76(2)	109.17(6)
Polykristall 936 Einwaage $x = 1.\bar{3}$	15.188(8)	5.030(3)	20.77(2)	109.19(6)
[Isobe99]	15.209(8)	5.036(5)	20.786(6)	109.18(3)
[Millet99a]	15.181(9)	5.0319(8)	20.760(4)	109.07(3)

Tabelle 3.10: Gitterparameter einiger Proben der η -Phase im Vergleich zu Literaturangaben.

Röntgenbeugungsdiagrammen (auch anderer Pulverproben mit $x = 1.\bar{3}$) wurden weder Fremdphasen entdeckt, noch signifikante Abweichungen der Gitterparameter von denen der Einkristalle festgestellt.

Magnetische Suszeptibilität

Abbildung 3.34 zeigt den Vergleich der magnetischen DC-Suszeptibilität von Einkristallen der Charge $\eta 3$, von denen mehrere auf einmal in zufälliger Orientierung in zwei verschieden hohen angelegten Magnetfeldern gemessen wurden ($B = 500$ G und $B = 15$ kG), mit Polykristallen der exakten stöchiometrischen Einwaage $x = 9/7 \approx 1.29$ (Probe 1098) und Na-Überschuß $x = 4/3 \approx 1.33$ (Probe 936).

Die Meßkurven der beiden Polykristallproben 1098 und 936 bilden zwischen 100 K und 110 K ein breites Maximum aus und nehmen dann mit fallender Temperatur schnell ab. Der Curie-artige Anstieg zu tiefsten Temperaturen wird von Störstellen und/oder Verunreinigungen verursacht. Er läßt sich bei Probe 1098 durch eine mehr als doppelt so große Curie-Konstante beschreiben als bei Probe 936. Grund dafür ist wahrscheinlich die in Röntgendiffraktionsmessungen gerade noch über der Nachweisgrenze liegende Verunreinigung durch die κ -Phase (bzw. $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$), die sich bei tiefen Temperaturen durch ein Curie-artiges Verhalten mit relativ hohem magnetischen Moment pro Formeleinheit auszeichnet (s. Abb. 3.40 im späteren Kapitel 3.4.2 zur Charakterisierung κ -Phase, bzw. $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$).

Der höhere Na-Gehalt der Probe 936 macht sich, wie auch schon in den Röntgendiffraktionsmessungen, nicht bemerkbar. Es ist kein wesentlicher Unterschied zur Probe 1098 zu erkennen (bis auf den geringeren Curie-Beitrag bei tiefsten Temperaturen) und es zeigt sich in der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität auch kein charakteristisches Merkmal einer anderen Phase.

Der Verlauf der Suszeptibilität der Einkristalle $\eta 3$ bei einem angelegten Feld von $B = 500$ G ist oberhalb 70 K nahezu deckungsgleich mit dem bei $B = 15$ kG, weshalb

waage entsprechend der Vermutung von Pouchard et al. gewählt, daß bei $x = 4/3$ ganzzahlige Stöchiometrieverhältnisse herrschen [Pouchard67]

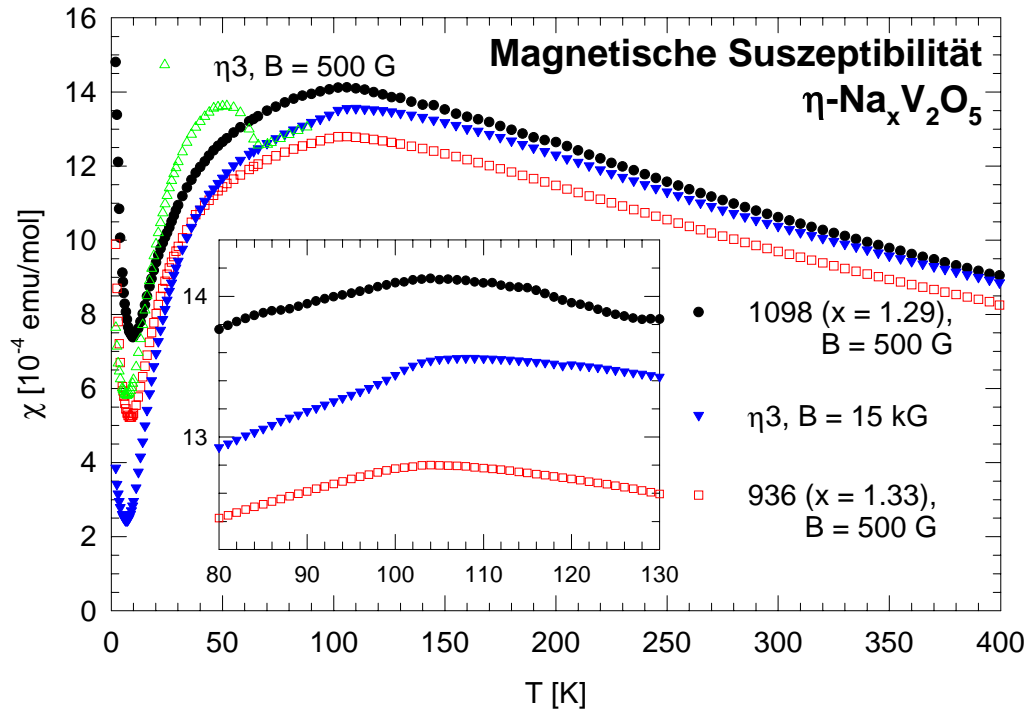


Abbildung 3.34: Magnetische Suszeptibilität der Einkristall-Charge η 3 (bei zwei verschiedenen Meßfeldern) und zweier Polykristalle mit unterschiedlichen Einwaagen. Der eingesetzte Graph zeigt vergrößert die zwischen 100 K und 110 K auftretenden Maxima und eine Anomalie knapp oberhalb 100 K im Suszeptibilitätsverlauf der Probe η 3.

in Abb. 3.34 die Symbole für die Messung bei 500 G oberhalb 90 K aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mehr eingezeichnet sind. Unterhalb 65 K weicht der Verlauf deutlich von dem der anderen Meßkurven ab. Die Suszeptibilität nimmt schnell zu, geht über ein Maximum bei 50 K und fällt dann genauso ab wie bei den anderen Meßkurven, allerdings überhöht um etwa $3 \cdot 10^{-4}$ emu/mol.

Dieser Anstieg ist der einsetzenden magnetischen Ordnung von NaV₆O₁₁ zuzuschreiben ($T_C = 64$ K), das sich in oder auf den Kristallen als Fremdphase gebildet haben muß. Aus den Absolutwerten der Magnetisierung in Vergleichsmessungen an reinem NaV₆O₁₁ konnte der Fremdphasenanteil zu kleiner als 0.004 mol% bestimmt werden (zu klein für einen Nachweis in Röntgenbeugungsmessungen).

Mit zunehmendem Feld wird das Signal des NaV₆O₁₁ vom Signal der η -Einkristalle überdeckt, bis die Suszeptibilität bei einem Meßfeld von $B = 15$ kG "glatt" verläuft und zu tiefen Temperaturen ähnlich abfällt wie die der polykristallinen Proben.

Im Suszeptibilitätsverlauf von η 3 zeigt sich eine ausgeprägte Anomalie unterhalb des Maximums (s. eingefügter Graph in Abb. 3.34), die auch von Isobe et al. in ihren polykristallinen Proben der Einwaage $x = 1.3$ beobachtet werden konnte [Isobe99], während die Suszeptibilität der hier untersuchten Polykristalle ober- und unterhalb des Maximums nur leicht ihre Steigung bzw. Krümmung ändert.

Elektrischer Widerstand

In keiner der wenigen Veröffentlichungen zur η -Phase finden sich Aussagen oder gar Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit. Gemäß den Widerstandsmessungen in dieser Arbeit ist η - $\text{Na}_{1.29}\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$), trotz des hohen Verhältnisses von V^{4+} -Ionen ($3d^1$) zu V^{5+} -Ionen ($3d^0$) von 9/5, ein elektrischer Isolator im gesamten Temperaturbereich (s. Abbildung 3.36).

Messungen des elektrischen Widerstands wurden mittels der in Kap. 2.2.1 beschriebenen Zweipunkt-Methode im sog. Hochohm-Probenhalter durchgeführt. In Ermangelung der Kenntnis der Kristallstruktur und -richtungen zum Zeitpunkt der Durchführung der Widerstandsmessungen wurden die Proben dadurch in Quaderform gebracht, daß einfach die "Spitzen" an den langen Enden der wie in Abb. 3.32 gezeigten Kristalle abgesägt wurden. Der Widerstand wurde dann entlang der längsten Richtung gemessen, die sich später, nach Kenntnis der Kristallstruktur und erfolgter Orientierung der Kristalle, als $[10\bar{1}]$ -Richtung herausstellte (s. Abbildung 3.35). Der

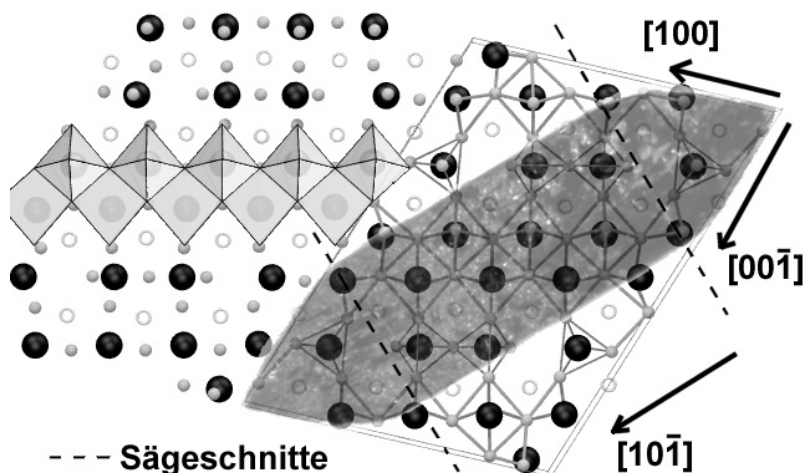


Abbildung 3.35: Orientierter η - $\text{Na}_{1.29}\text{V}_2\text{O}_5$ -Einkristall der Charge $\eta 3$, passend zur Kristallstruktur aus Abb. 2.22 ausgerichtet, die zur Veranschaulichung der Kristallrichtungen dem Bild des Einkristalls überlagert wurde. Die gestrichelten Linien symbolisieren die Sageschnitte, mit denen die Probe für Widerstandsmessungen in Quaderform gebracht wurde. Die Messung erfolgte somit in $[10\bar{1}]$ -Richtung.

Strompfad verlief also innerhalb den in Kap. 2.1.4 beschriebenen zur (010)-Ebene parallelen V-O-Schichten, aber nicht entlang einer ausgezeichneten Richtung, wie etwa der der versetzten V_2O_5 -typischen Doppelketten.

In der beschriebenen Anordnung konnte der Widerstand nur bis hinab zu 140 K gemessen werden (s. Abbildung 3.36; man beachte, daß der spezifische Widerstand schon bei 300 K mit beinahe $10^7 \Omega\text{cm}$ fast drei Größenordnungen höher ist als der von α' -Einkristallen), weshalb es nicht möglich war festzustellen, ob die Anomalie in der magnetischen Suszeptibilität unterhalb 100 K eine Signatur im Widerstandsverlauf hinterläßt.

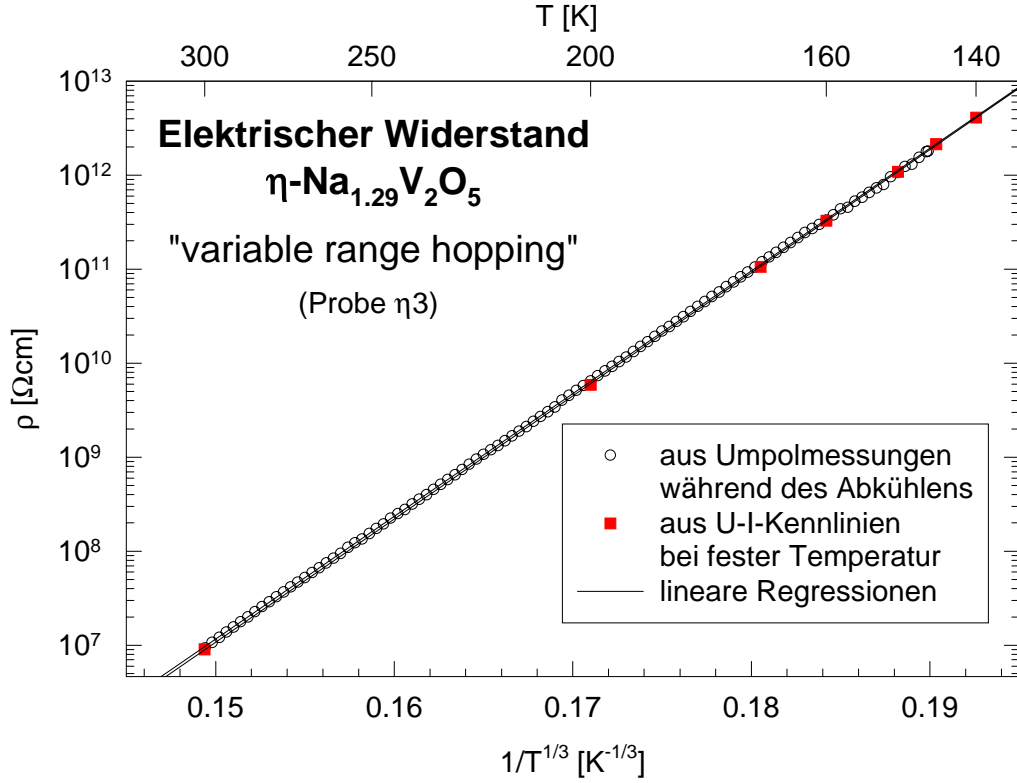


Abbildung 3.36: Spezifischer Widerstand eines η -Na_{1.29}V₂O₅-Einkristalls entlang der $[10\bar{1}]$ -Richtung, der in dieser Auftragung für zweidimensionales "variable range hopping" (gemäß Gleichung 3.15 mit $D = 2$) linear verlaufen sollte.

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands läßt sich von den in Kap. 3.2.2 aufgezählten und hier wiederum getesteten Modellen (Gleichungen 3.13 bis 3.15), am besten durch ein "variable range hopping (VRH)"-Gesetz der Form 3.15 beschreiben (hier nochmal wiederholt):

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^d \quad \text{mit } d = \frac{1}{1+D}$$

T_0 : charakteristische (Mott-) Temperatur D : Dimensionalität

Der bestmögliche lineare Zusammenhang zwischen $\ln \rho$ und $1/T^d$ ergibt sich für die Auftragung mit $d = 1/3$, wie sie in Abb. 3.36 gewählt wurde (entspricht der Dimensionalität $D = 2$).

Paßt man alternativ das obige VRH-Gesetz an die Meßdaten in Abb. 3.36 an und läßt neben ρ_0 und T_0 auch d als freien Anpassungsparameter zu, so ergibt sich im Fall der vielen Widerstandsmeßpunkte, die während des langsamen Abkühlens aufgenommen wurden (Mittelwert aus Widerstand bei Anlegen von $+U$ und $-U$), ein Wert von $d = 0.31$ ($D = 2.2$), und im Falle der sieben Meßpunkte, die aus der Steigung von U - I -Kennlinien bei fest eingeregelter Temperatur gewonnen wurden, ein Wert von $d = 0.36$ ($D = 1.8$), so daß eine Auftragung über $1/T^{1/3}$

gerechtfertigt erscheint. Demzufolge wären die lokalisierten Zustände, über die der Ladungstransport durch Hüpfprozesse erfolgt, zweidimensional verteilt.

3.3.3 Diskussion der Ergebnisse

In der Ausbeute der Züchtungsversuche mittels eines Selbstfluß-Verfahrens in stark reduzierender Atmosphäre fanden sich außer Kristallen der η -Phase auch welche der α' - und der κ -Phase (bzw. $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$). Daß das Wachstum der α' -Kristalle durch eine weit über dem Schmelzpunkt des Flußmittels NaVO_3 liegende Starttemperatur (von der an die Schmelze langsam abkühlt) begünstigt wird, steht in Analogie zur Züchtung der reinen α' -Phase (Kap. 3.2.1), wo von fast 200°C über dem Schmelzpunkt an abgekühlt wurde. Bei nur wenig über dem Schmelzpunkt liegenden Starttemperaturen wächst eher die κ -Phase, wie im nächsten Kap. 3.4 näher ausgeführt wird.

Bei einer Starttemperatur zwischen den beiden Extremen ergab sich die höchste Ausbeute an Einkristallen der Natriumvanadiumbronze $\eta\text{-Na}_{1.29}\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$), deren Abmessungen um ein Vielfaches größer sind als die der Kristalle, von denen in der Literatur berichtet wird.

Die Einkristalle enthielten geringste Spuren an $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$. Daß die η -Phase zur Bildung von $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ neigt, belegen die zu Beginn des Kapitels 3.3.1 zur Einkristallzucht der η -Phase geschilderten Versuche, in denen η -Polykristalle nahe ihrer Zersetzungstemperatur ausgelagert wurden. Angesichts der Größe der in diesen Versuchen schon nach kurzer Zeit gewachsenen $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ -Einkristalle (Abb. 3.31) ist der Fremdphasanteil von < 0.004 mol% in den Einkristallen sehr gering.

Der Verlauf der Suszeptibilität mit seinem breiten Maximum zwischen 100 K und 110 K und dem starken Abfall zu tiefen Temperaturen läßt vermuten, daß es sich um eine Verbindung mit niedrigdimensionaler Spinanordnung und unmagnetischem Grundzustand handelt (durch Singlett-Bildung o. ä.). Beschreibungen der Suszeptibilität nach bekannten Modellen wie etwa dem isolierter Dimere, Spinketten, alternierender Spinketten, oder Spinleitern lassen sich jedoch nicht zufriedenstellend über den gesamten Temperaturbereich an die Meßdaten anpassen (s. auch [Lohmann99, Isobe99]).

M. Lohmann mutmaßt, daß eine Beschreibung nach nur einem Modell dadurch vereitelt wird, daß unterhalb 100 K ein Phasenübergang auftritt (gestützt auf eine eindeutige Änderung des Verhaltens der Mikrowellenleitfähigkeit und der Linienbreite ΔH in ESR-Messungen unterhalb 100 K).

Isobe et al. dagegen, die kein Anzeichen eines strukturellen Übergangs oder einer langreichweitigen magnetischer Ordnung bis zu tiefsten Temperaturen entdecken konnten, sehen darin eine neue Art eines niedrigdimensionalen Spinsystems.

Der Ursprung der Anomalie in der Suszeptibilität unterhalb des Maximums, also unterhalb 100 K, ist ungeklärt. Die Vermutung von Isobe et al., eine in ihrer polykristallinen Probe befindliche Magnéli-Phase sei dafür verantwortlich [Isobe97b], darf bezweifelt werden. Zum einen, weil keine der Magnéli-Phasen bei dieser Temperatur einen Übergang durchläuft [Brückner83], und zum anderen, weil diese Anomalie auch in den hier untersuchten Einkristallen auftritt, die frei von Magnéli-Phasen sind.

Weitere Anzeichen dafür, daß es sich um eine intrinsische Eigenschaft der η -Phase handeln könnte, stellen die o. g. plötzlichen Änderungen des Verhaltens der Mikrowellenleitfähigkeit und der ESR-Linienbreite ΔH unterhalb 100 K dar [Lohmann99].

Wie scharf sich diese Anomalie im Suszeptibilitätsverlauf äußert, hängt, anders als Abb. 3.34 suggeriert, nicht davon ab, ob an Einkristallen oder Polykristallen gemessen wird, da die Anomalie auch in den polykristallinen Probe von Isobe et al. deutlich auftritt [Isobe97b]. Es kann weder ein Effekt der Kristallrichtung (dagegen sprechen die Polykristall-Messungen von Isobe et al., zudem waren die hier gemessenen Einkristalle $\eta 3$ beliebig orientiert), noch der Magnetfeldstärke sein. Die Anomalie zeichnet sich im Suszeptibilitätsverlauf von $\eta 3$ bei $B = 500$ G genauso prägnant wie bei $B = 15$ kG ab und wird im Falle der Polykristalle mit zunehmendem Meßfeld nicht etwa schärfer.

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands gehorcht einer Gesetzmäßigkeit für zweidimensionales "variable range hopping". Daraus läßt sich zum einen folgern, daß die Ladungsträger stark lokalisiert sind, und zum anderen, daß die Plätze, über die die Hüpfprozesse erfolgen, in Ebenen liegen, was im Einklang damit steht, daß in $[10\bar{1}]$ -Richtung gemessen wurde, die innerhalb der gestapelten V-O-Ebenen verläuft (s. Abb. 3.35). Es läßt sich jedoch nicht mit Sicherheit sagen, ob der Transport über in den Ebenen eingebettete Störstellen abläuft, oder über die auf regulären Gitterplätzen sitzenden V-Ionen.

3.4 κ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ und $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$

Wie schon in Kap. 2.1.5 dargelegt, handelt es sich bei der von Pouchard et al. [Pouchard67] als $\text{Na}_{1.80}\text{V}_2\text{O}_5$ klassifizierten κ -Phase vermutlich um die von Millet et al. [Millet99b] identifizierte Verbindung $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$, weshalb im folgenden die Bezeichnungen " κ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ " und " $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ " gleichwertig verwendet werden, obwohl $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ vom Vanadium-zu-Sauerstoff-Verhältnis der Natriumvanadiumbronzen $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ abweicht ($\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7 \hat{=} \text{Na}_{1.33}\text{V}_2\text{O}_{4.67}$).

3.4.1 Einkristallzucht

Die einzige Literaturstelle, die sich mit der Züchtung von $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ -Einkristallen befaßt, findet sich in der Arbeit von Millet et al. zur Kristallstrukturbestimmung [Millet99b]. Dort wird kurz beschrieben, daß die Einkristalle aus einer Schmelze der Ausgangszusammensetzung $\text{Na}_{1.9}\text{V}_2\text{O}_5$ unter Vakuum gezüchtet wurden, die als lange, dünne, schwarze Fasern mit einer Länge von wenigen Millimetern wuchsen. Der für die Strukturanalyse verwendete Kristall maß $0.013 \times 0.015 \times 0.3$ mm³.

In Veröffentlichungen einer anderen Arbeitsgruppe über magnetische Messungen an Kristallen, die von Millet et al. gezüchtet wurden, wurden Abmessungen von $0.01 \times 0.01 \times 1$ mm³ angegeben [Gavilano02, Gavilano03].

Zur Züchtung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Einkristalle wurde das gleiche Selbstfluß-Verfahren angewandt wie schon zur Züchtung der η -Phase, in dem

NaVO₃:VO₂-Pulvermischungen im Verhältnis 10:1 in SIGRADUR-Tiegeln im permanent gepumpten Graphitofen unter stark reduzierender Atmosphäre aufgeschmolzen wurden.

Nach dem Auswaschen des Flußmittels waren außer Kristallen der κ -Phase auch häufig welche der η -Phase zu finden, die sich aufgrund der sehr unterschiedlichen Kristallformen leicht entfernen ließen. Für weitere Messungen wurden die κ -Kristalle von Chargen verwendet, die möglichst wenige und dann nur sehr kleine Kriställchen der η -Phase enthielten (üblicherweise < 1 mm von Spitze zu Spitze). Dies war erfahrungsgemäß zumeist dann der Fall, wenn die Starttemperatur der Abkühlrampe nur wenig oberhalb der visuell beobachteten Schmelztemperatur des Probengutes gewählt wurde.

Tabelle 3.11 gibt die Züchtungsparameter dreier Chargen an und ordnet den daraus ausgewählten Einkristallen die später verwendeten Probenbezeichnungen κ 1-3 zu.

Probenbezeichnung	Temperaturprogramm	Schmelzpunkt	gewachsene Einkristalle
κ 1	RT $\xrightarrow{400^\circ\text{C/h}}$ 510°C $\xrightarrow{2^\circ\text{C/h}}$ RT	480°C	κ
κ 2	RT $\xrightarrow{400^\circ\text{C/h}}$ 500°C $\xrightarrow{1^\circ\text{C/h}}$ RT	470°C	κ (viel), η (wenig)
κ 3	RT $\xrightarrow{400^\circ\text{C/h}}$ 450°C $\xrightarrow{2^\circ\text{C/h}}$ RT	450°C	κ (viel), η (wenig)

Tabelle 3.11: Züchtungsbedingungen (RT bedeutet Raumtemperatur) und Probenbezeichnungen einiger ausgesuchter Einkristalle, bzw. Einkristall-Chargen der κ -Phase, die für weitere Untersuchungen herangezogen wurden. Die angegebenen Temperaturen sind die von der Ofensteuerung angezeigten Regeltemperaturen und entsprechen aufbaubedingt nicht den Temperaturen der Schmelze.

Die erhaltenen Kristalle waren extrem nadelförmig und faserartig. Sie wuchsen nicht sonderlich gerichtet, sondern bildeten, vielfach miteinander vernetzt, im ungünstigen Fall ein filzartiges Konglomerat (s. Abbildung 3.37), oder waren bessererfalls (wenn größere Fasern entstanden) häufig zu Büscheln miteinander verbunden (s. Abbildung 3.38).

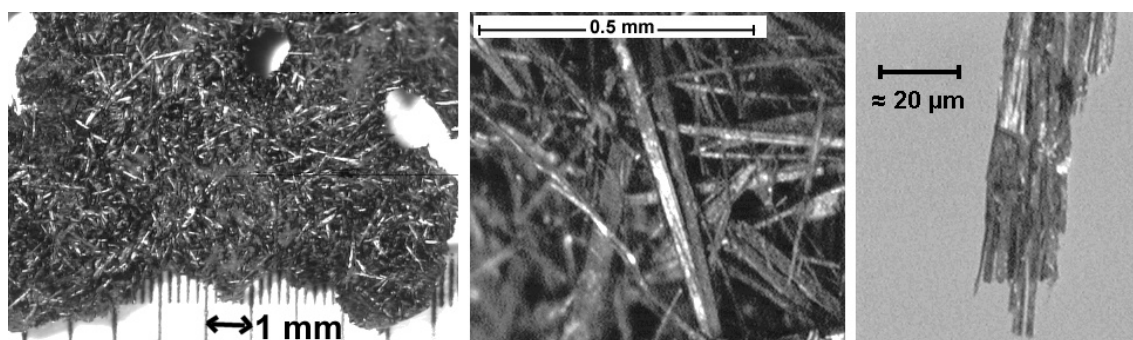


Abbildung 3.37: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Einkristall-Charge κ 1.

Typische Längen der Nadeln waren im Fall der Charge $\kappa 1$ ungefähr 1 mm (Abb. 3.37), in den späteren Chargen $\kappa 2$ und $\kappa 3$ sogar 4-5 mm (Abb. 3.38).

Die zur langen Nadelachse senkrechten Dimensionen anzugeben fällt schwer, weil nicht genau abzugrenzen war, inwieweit es sich bei einer Faser noch um einen Einkristall oder um zusammenhaftende Einzelnadeln handelte. Die im mittleren Bild der Abb. 3.37 gezeigten weichen Nadeln mit Durchmessern von 0.02-0.04 mm lassen sich durch mäßigen Anpreßdruck mittels einer Pinzette oder eines Skalpells immer weiter auffasern (Abb. 3.37 rechts).

Während die Charge $\kappa 1$ bzgl. der Kristallabmessungen vergleichbar mit der in [Gavilano02, Gavilano03] zu $0.01 \times 0.01 \times 1 \text{ mm}^3$ beschriebenen ist, sind die Nadeln der im linken oberen Bild der Abb. 3.38 gezeigten Charge $\kappa 3$ mit einer Länge von 4-5 mm und Durchmessern von ungefähr 0.1 mm erheblich größer.

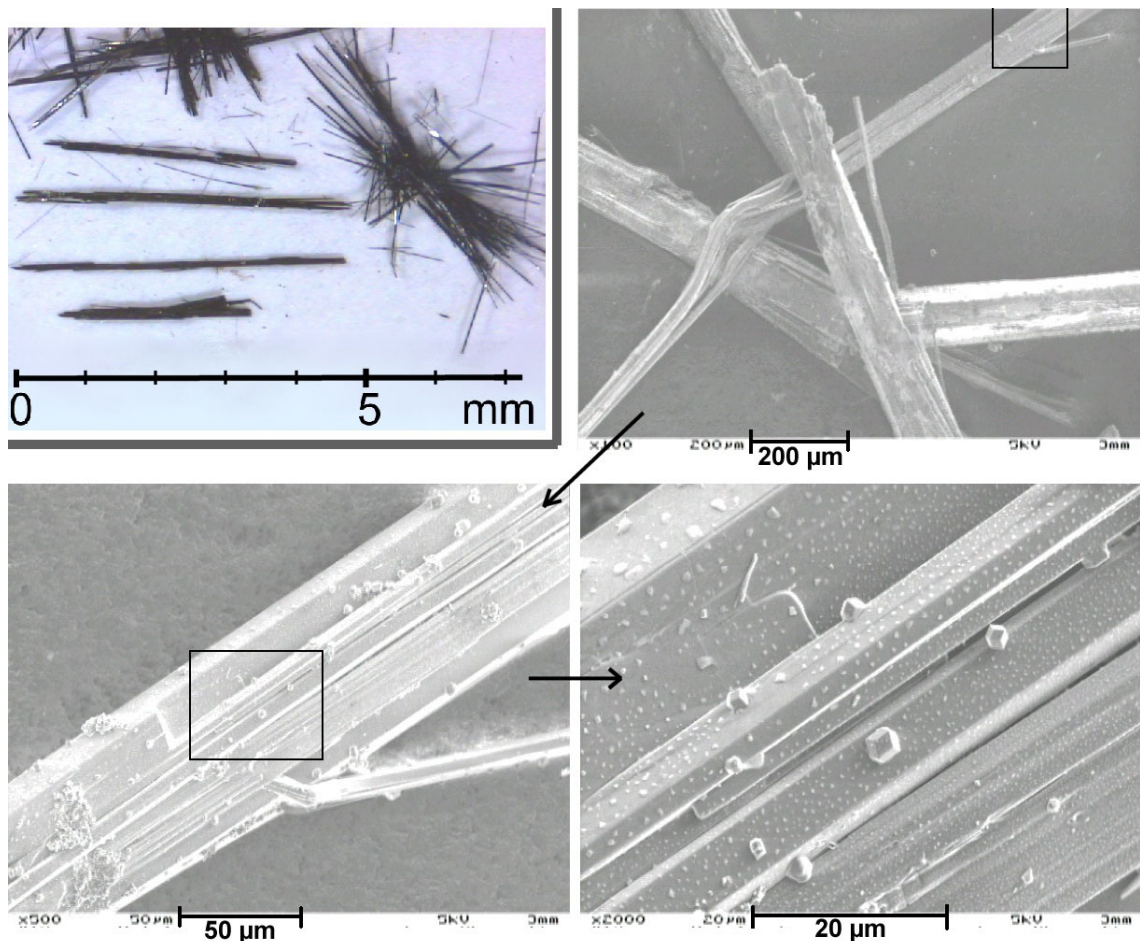


Abbildung 3.38: Links oben: lichtmikroskopische Aufnahme eines Teils der Ausbeute der Einkristall-Charge $\kappa 3$ (wie gewachsen); von rechts oben sind, den Pfeilen folgend, REM-Aufnahmen dargestellt, wobei das folgende Bild immer die Vergrößerung des im vorigen Bild markierten Ausschnitts darstellt. Die Ablagerungen auf den Kristallen (s. Bild rechts unten) könnten kristallin erstarrte Reste des Flußmittels sein.

Die übrigen Bilder in Abb. 3.38 stellen rasterelektronenmikroskopische (REM-) Aufnahmen dar. Die schwarz umrahmten Rechtecke innerhalb der REM-Fotos markieren den Bildausschnitt, der in der darauffolgenden Aufnahme vergrößert dargestellt wird (den schwarzen Pfeilen folgend). Die klötzchenförmigen Ablagerungen auf den Kristallen (s. Abb. 3.38 rechts unten) sind möglicherweise kristallin erstarrte Überreste des Flußmittels NaVO_3 (orthorhombisch!).

3.4.2 Charakterisierung

Röntgendiffraktion

Die gemessenen Röntgendiffraktogramme der im Mörser zerriebenen Proben lassen sich sehr gut mit simulierten beschreiben, die auf Einkristalldaten des $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ ([Millet99b]) gründend berechnet wurden, wie beispielsweise in Abbildung 3.39 gezeigt (Abweichungen in der Intensität mancher Peaks ergeben sich hauptsächlich durch sehr starke Textureffekte, weil sich die weichen Whisker nicht zu sehr feinem Pulver mörsern ließen).

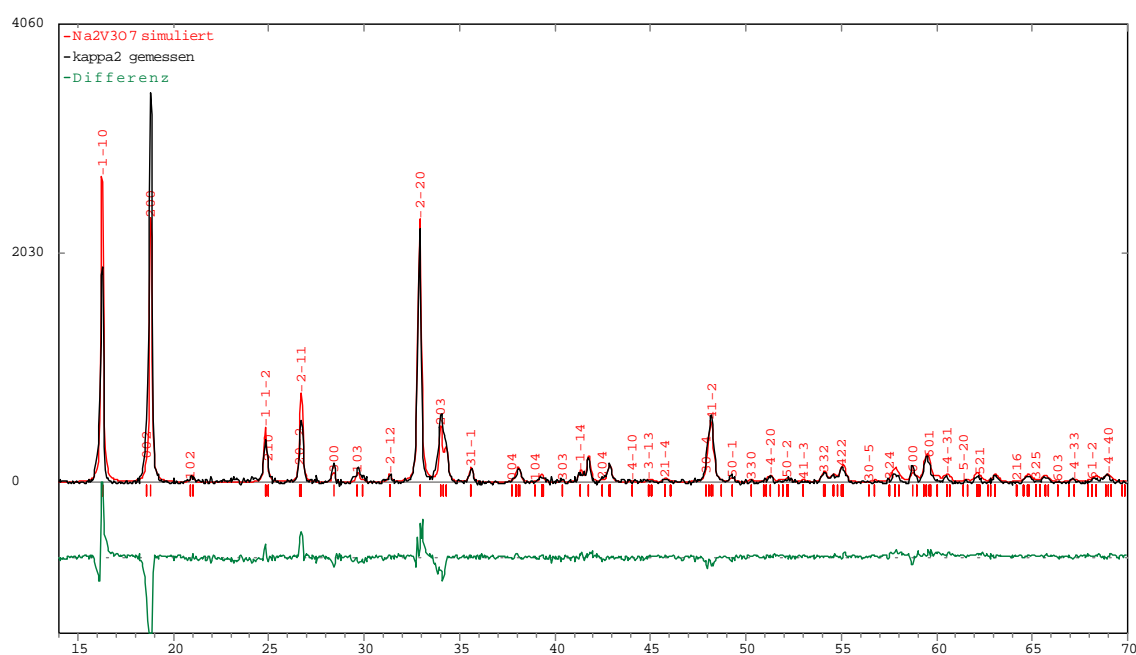


Abbildung 3.39: Diffraktogramm gepulverter Einkristalle der Charge $\kappa 2$, verglichen mit einem simulierten Intensitätsprofil, basiert auf den Einkristalldaten von $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ nach [Millet99b].

Die Beugungsdiagramme der Einkristalle enthielten kein Anzeichen von Fremdphasen. Auf den polykristallinen Proben 894 (Einwaage $x = 2.00$) und 895 (Einwaage $x = 1.80$) bildete sich bald nach dem Öffnen der Ampullen ein weißer Belag, der sich aber im Röntgendiffraktogramm nicht bemerkbar machte: im Diagramm von 895 waren alle Peaks mit denen von $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ vereinbar, im Diagramm von 894 waren

Anzeichen auf das Vorhandensein von V_2O_3 zu entdecken¹².

Die sehr gute Übereinstimmung der Röntgendiffraktogramme (s. dazu auch Tab. 3.12) erweitert die Reihe der in Kap. 2.1.5 aufgeführten Argumente für die dort angestellte Vermutung, daß die von Pouchard et al. [Pouchard67] als κ -Phase bezeichnete Verbindung und die von Millet et al. [Millet99b] identifizierte Verbindung $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ identisch sind.

In Tabelle 3.12 sind die aus Röntgenbeugung ermittelten Werte der Gitterparameter einiger Proben zusammengestellt, im Vergleich zu Angaben aus der Literatur. Die

Probenbezeichnung	Gitterparameter			
	a_{hex} [Å]	c_{hex} [Å]	a_{rh} [Å]	α_{rh} [°]
$\kappa 1$	10.882(6)	9.539(5)	7.041(4)	101.2(2)
$\kappa 2$	10.881(6)	9.536(5)	7.041(4)	101.2(2)
Polykristall 894 Einwaage $x = 2.0$	10.865(6)	9.535(5)	7.032(4)	101.2(2)
Polykristall 895 Einwaage $x = 1.8$	10.871(6)	9.529(5)	7.034(4)	101.2(2)
[Millet99b]	10.886(1)	9.5380(1)	7.043(1)	101.2(1)
[Pouchard67]	10.84(3)	9.33(14)	6.99(1)	101.7(1)

Tabelle 3.12: Gitterparameter einiger Proben der κ -Phase im Vergleich zu Literaturangaben, in hexagonaler und rhomboedrischer Notation (s. Text).

hier ermittelten und auch die von Millet et al. angegebenen Parameter a_{hex} und c_{hex} in der hexagonalen Notation wurden zum besseren Vergleich in die Parameter a_{rh} und α_{rh} der von Pouchard et al. benutzten rhomboedrischen Notation umgerechnet (und umgekehrt).

Die Gitterparameter der Einkristalle $\kappa 1$ und $\kappa 2$ stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut mit den Daten von Millet et al. überein, die der Polykristalle 894 und 895 sind dagegen etwas kleiner (knapp außerhalb des Fehlerbereichs). Die von Pouchard et al. berichteten Gitterkonstanten ihrer Polykristalle sind sogar noch kleiner. Möglicherweise ist der Na-Gehalt in den Polykristallen geringer als in den Einkristallen, die im Na-reichen Flußmittel wuchsen, mit dem Effekt, daß das Volumen der Elementarzelle der Polykristalle schrumpft.

Magnetische Suszeptibilität

In Abbildung 3.40 ist die magnetische DC-Suszeptibilität zweier Einkristall-Chargen $\kappa 1$ und $\kappa 2$, von denen jeweils eine Vielzahl kleiner willkürlich orientierter Nadeln gemessen wurden, und einer polykristallinen Probe (894) im Temperaturbereich von 2 K bis 400 K aufgetragen. Die Suszeptibilitätsachse des Hauptgraphen wurde lo-

¹²als die Kristallstruktur und damit die genaue Stöchiometrie noch unbekannt war, wurde die Einwaage entsprechend der Vermutung von Pouchard et al. gewählt, daß bei $x = 1.80$ ganzzahlige Stöchiometrieverhältnisse herrschen [Pouchard67]; die Probe 894 mit Einwaage $x = 2.00$ diente als Kontrollversuch, ob ein noch höherer Gehalt eingestellt werden kann

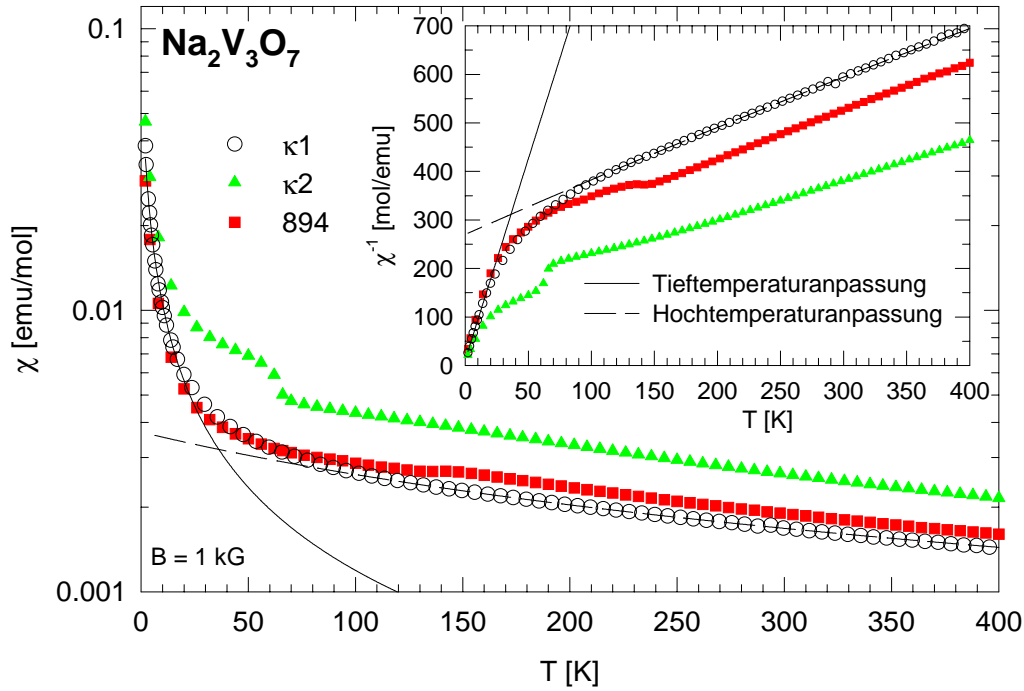


Abbildung 3.40: Magnetische Suszeptibilität der Einkristall-Chargen $\kappa 1$ und $\kappa 2$ und des Polykristalls 894 über der Temperatur (man beachte die logarithmische Hochwert-Skala des Hauptgraphen). Die Linien stellen Anpassungen eines Curie-Weiß-Gesetzes bei hohen (gestrichelt) und bei tiefen Temperaturen (durchgezogen) an $\kappa 1$ dar. Der eingesetzte Graph zeigt die inverse Suszeptibilität mit den gleichen Anpassungen.

garithmisch eingeteilt, damit man die Variation des Signals auch bei hohen Temperaturen noch gut erkennen kann, was bei linearer Auftragung nicht gelingt, weil die Suszeptibilität mit abnehmender Temperatur sehr stark ansteigt.

Bei der polykristallinen Probe 894 schwächt sich der Anstieg unterhalb 150 K ab und es bildet sich ein Plateau aus (s. dazu auch den eingefügten Graph in Abb. 3.40, der die inverse Suszeptibilität zeigt). Dies bestätigt die aufgrund der Röntgendiffraktionsmessungen geäußerte Vermutung, daß die Probe V_2O_3 enthält, weil V_2O_3 bei 150 K einen Übergang vom paramagnetischen Metall zum antiferromagnetischen Isolator durchläuft, bei dem die Suszeptibilität sprunghaft abfällt [Brückner83].

Im Suszeptibilitätsverlauf der Einkristall-Charge $\kappa 2$ deutet der überhöhte Anstieg unterhalb 65 K auf NaV_6O_{11} als Fremdphase hin, weil NaV_6O_{11} unterhalb $T_C = 64$ K ferro- oder ferrimagnetisch ordnet [Uchida91, Uchida95, Goering99]. Es läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob die Fremdphase tatsächlich in den Kristallnadeln eingelagert ist, oder ob sie eigentlich aus der η -Phase entstand, die ebenfalls in der Züchtungsausbeute der Charge $\kappa 2$ zu finden war, und dann nur in die zur Messung selektierte Probenmenge "eingeschleppt" wurde aufgrund unzureichender Trennung, bzw. Reinigung der Kristallnadeln. Der Anteil an NaV_6O_{11} läßt sich aus Vergleichsmessungen zu etwa 0.1 mol% abschätzen.

Weshalb die Suszeptibilität von $\kappa 2$ um so viel höher als die der anderen Proben verläuft (mit einem Faktor von etwa 2/3 könnte die Suszeptibilitätsmessung von

$\kappa 2$ mit denen der anderen Proben ungefähr zur Deckung gebracht werden), konnte nicht geklärt werden.

Im Suszeptibilitätsverlauf der Charge $\kappa 1$ sind keine charakteristischen Merkmale von Fremdphasen zu entdecken. Sie läßt sich bei hohen Temperaturen gut mit einem Curie-Weiß-Verhalten beschreiben (gestrichelte Linie in Abb. 3.40), weicht dann aber unterhalb 100 K von diesem Verhalten ab. Unterhalb etwa 20 K folgt die Suszeptibilität erneut einem Curie-Weiß-Gesetz (durchgezogene Linie in Abb. 3.40).

Die Tabelle 3.13 enthält außer den aus Anpassungen an ein Curie-Weiß-Verhalten bei hohen und tiefen Temperaturen erhaltenen Parametern C und Θ für Probe $\kappa 1$ auch die Parameter für $\kappa 2$ und den Polykristall 894 unter dem Vorbehalt, daß die enthaltenen Fremdphasen diese beeinträchtigen könnten.

Probenbezeichnung	Temperaturbereich [K]	C [$\frac{\text{emu K}}{\text{mol}}$]	Θ [K]	$p_{\text{eff}}/\text{V}^{4+}$ [μ_B]	Verhältnis C_{HT}/C_{TT}
$\kappa 1$	400-150	0.97	-275	1.61	8
	20-2	0.12	-2.0		
$\kappa 2$	400-200	1.22	-165	1.80	6
	15-2	0.21	-2.7		
Polykristall 894 ($x = 2.0$)	400-160	1.00	-225	1.63	9
	15-2	0.11	-2.1		
[Lohmann99]	> 80	— ¹³	-270	— ¹³	"eine Größenordnung"
	< 18	— ¹³	-12		
[Gavilano02]	315-150	1.11	-160 ± 30	1.8	"eine Größenordnung"
	< 35	k. A.	k. A.		
[Gavilano03]	315-100	1.4	-200 ± 30	1.9	8
	20-2	0.18	-2.2		

Tabelle 3.13: Aus den Anpassungen an ein Curie-Weiß-Gesetz bei hohen und tiefen Temperaturen gewonnene Parameter C und Θ , aus C abgeleitetes effektives magnetisches Moment p_{eff} pro V^{4+} -Ion ($S = 1/2$) und aus den Curie-Konstanten bei hohen (C_{HT}) und tiefen Temperaturen (C_{TT}) gebildetes Verhältnis, im Vergleich zur Literatur.

Desweiteren sind in der Tabelle die aus den Curie-Konstanten bei hohen Temperaturen berechneten effektiven magnetischen Momente p_{eff} pro V^{4+} -Ion aufgelistet (nominell sind alle V-Ionen der Verbindung vierwertig), für die man theoretisch $p_{\text{eff}} = \sqrt{3} \approx 1.73 \mu_B$ erwartet, unter der Voraussetzung eines kristallfeldausgelöschten Bahndrehimpulses ($J = S = 1/2$) und eines g -Faktors von $g = 2$.

Die letzte Spalte der Tabelle gibt das Verhältnis C_{HT}/C_{TT} der Curie-Konstanten bei hohen (C_{HT}) und tiefen Temperaturen (C_{TT}) an, von dem Gavilano et al. einen Wert von ungefähr 9 erwarten.

Dem liegt folgende schon in Kap. 2.1.5 erläuterte Vorstellung zugrunde: Unterhalb 100 K verringert sich die Anzahl der zum magnetischen Moment beitragenden

¹³zugrunde lagen ESR-Messungen, die (ohne Eichung) keine Absolutwerte für die Suszeptibilität liefern, weshalb weder C noch p_{eff} bestimmt werden konnten

V-Ionen durch die allmähliche Dimerisierung der meisten, aber nicht aller, V-Ionen zu unmagnetischen Singletts, als Resultat der starken antiferromagnetischen Wechselwirkung, die sich in den negativen Werten von Θ äußert, und geometrischer Frustration. Innerhalb eines aus neun Sauerstoffpyramiden bestehenden Rings, der die Nanoröhren umschließt (s. Abb. 2.26), könnten je zwei V^{4+} -Ionen in Pyramiden, die über Kanten verknüpft sind, Singletts bilden. Damit wären acht V-Ionen dimerisiert und es bliebe nur noch ein freier Spin übrig, der zur Suszeptibilität beitragen kann, weshalb sich die Curie-Konstante bei tiefen Temperaturen um den Faktor 9 verringern sollte [Gavilano02, Gavilano03].

Ungeachtet der Unterschiede in den Absolutwerten der Curie-Konstanten aller in Tab. 3.13 aufgelisteten Resultate entsprechen die daraus gebildeten Verhältnisse recht gut dem von Gavilano et al. propagierten Faktor. Eine Ausnahme bildet Probe $\kappa 2$, bei der der Wert C_{TT} zu hoch erscheint, was auf den starken Beitrag der magnetisch geordneten Fremdphase NaV_6O_{11} zur Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen zurückzuführen ist (s. Abb. 3.40).

Elektrischer Widerstand

$Na_2V_3O_7$ ist ein elektrischer Isolator, zumindest bei Raumtemperatur.

In ersten einfachen Versuchen zur Widerstandsbestimmung bei Raumtemperatur, in denen zwei Kontakte an den langen Enden einiger Nadeln der Charge $\kappa 1$ aufgedrückt wurden, lag der Absolutwert des Widerstands stets zwischen 10 und 50 M Ω .

Temperaturabhängige Messungen im Hochohm-Probenhalter in der Weise, wie in Kap. 2.2.1 geschildert, waren nicht möglich, dazu waren die Nadeln zu klein, zu dünn, zu weich oder zu faserig: sie knickten beim Aufsetzen des fixierenden Kontakts ab oder spalteten dabei in viele dünnere Einzelfasern auf. Deshalb konnte nicht überprüft werden ob $Na_2V_3O_7$ auch tatsächlich temperaturabhängig isolierendes Verhalten im Sinne eines steigenden Widerstands mit fallender Temperatur ($\frac{d\rho}{dT} < 0$) über einen weiten Temperaturbereich aufweist.

3.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Einkristalle der κ - und der η -Phase wurden unter den nahezu gleichen Bedingungen wie z. B. Anteil an VO_2 -Pulver im Flußmittel und Tiegelmaterial im Graphitofen gleichfalls unter stark reduzierender Atmosphäre gezüchtet. Einerseits waren die Abkühlraten der besten κ -Chargen $\kappa 1-3$ mit 1-2°C/h viel kleiner als die der besten η -Chargen $\eta 1-3$ (4°C/h; vgl. Tab. 3.9 mit Tab. 3.11). Andererseits scheint eher die Starttemperatur des Abkühlvorgangs, bzw. wie hoch diese über dem Schmelzpunkt des Flußmittels lag, den Ausschlag dafür zu geben, zu welchen Mengen und bis zu welchen Größen Einkristalle der Phasen α' , η und κ wachsen (hohe Starttemperaturen begünstigen die α' -, mittlere die η - und Starttemperaturen nur wenig oberhalb des Flußmittelschmelzpunktes die κ -Phase). Diese schon in der Diskussion zur η -Kristallzüchtung (Kap. 3.3.3) geäußerte Mutmaßung wird dadurch erhärtet, daß sich in den besten κ -Chargen $\kappa 1-3$, die von geringen Starttemperaturen an abgekühlt wurden, kein Kristall der α' -Phase befand.

Für die Vermutung, daß die von Pouchard et al. [Pouchard67] als κ -Phase bezeichnete Verbindung der Stöchiometrie $\text{Na}_{1.80}\text{V}_2\text{O}_5$ tatsächlich die von Millet et al. [Millet99b] bestimmte Stöchiometrie $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ aufweist, sprechen mehrere Gründe. Neben den schon in Kap. 2.1.5 aufgezählten Gemeinsamkeiten, nämlich daß beide Arbeitsgruppen das nahezu gleiche Ausgangsmaterial verwendeten ([Pouchard67]: $\text{Na}_{1.8}\text{V}_2\text{O}_5$, [Millet99b]: $\text{Na}_{1.9}\text{V}_2\text{O}_5$), einen ähnlichen Habitus der erhaltenen Kristalle beschrieben (nadelig) und gut übereinstimmende Röntgendiffraktogramme erhielten, tragen die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse weiter zur Indizienkette bei.

Die Röntgendiffraktions- und Suszeptibilitätsmessungen der Polykristalle mit Einwaagen um etwa $x = 1.8$, entsprechend der von Pouchard et al. proklamierten Phase κ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$, stimmen sehr gut mit denen der nadeligen Einkristalle überein, die wiederum durch Vergleich mit Messungen von Millet et al. und Gavilano et al. [Gavilano02, Gavilano03] eindeutig als $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ zu identifizieren sind. Das im Verhältnis von Natrium zu Vanadium überschüssige Natrium in den Polykristallen könnte sich in dem Belag befinden, der sich nach kurzer Zeit auf den Polykristallen gebildet hat, etwa als Natriumhydroxid NaOH . Das könnte erklären, weshalb weder in den Röntgendiffraktogrammen ein Anzeichen einer Fremdphase zu sehen war (zu geringes Streuvermögen), noch in den Suszeptibilitätsmessungen (nicht paramagnetisch, kein magnetischer Übergang).

Die eben dargelegten Argumente führen zu dem Schluß, daß die von Pouchard et al. als κ - $\text{Na}_{1.80}\text{V}_2\text{O}_5$ bezeichnete Phase identisch mit $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ ist.

4 Diskussion

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln die einzelnen Verbindungen separat diskutiert wurden, erfolgt nun eine übergreifende Zusammenstellung und Betrachtung der Ergebnisse zu den Natriumvanadiumbronzen.

Obwohl der zunehmende Na-Gehalt x in $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ nicht einfach nur eine wachsende Dotierung des niedrigdimensionalen V_2O_5 mit Elektronen und eine damit einhergehende Auffüllung dessen ursprünglich leeren $V3d$ -Bands bedeutet, sondern eine Umstrukturierung und damit eine Ausbildung neuer Phasen bewirkt, weisen all diese Phasen ebenfalls niedrigdimensionale Eigenschaften auf. Diese sind schon an den Kristallstrukturen der Natriumvanadate ersichtlich und finden sich ebenfalls in der elektronischen Struktur wieder. Folglich zeigen dann auch die elektronischen Transporteigenschaften oder der Magnetismus Charakteristika niedrigdimensionaler Systeme.

Abbildung 4.1 zeigt zusammenfassend die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten des elektrischen Widerstands der untersuchten Natriumvanadate. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Temperaturachsen.

Das linke Bild in Abb. 4.1 zeigt die Auftragung des Widerstands von $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ aus zwei unterschiedlichen Messungen, und zwar aus einer Vierpunkt- (hohe Temperaturen, kleiner Widerstand) und einer Zweipunkt-Messung im Hochohm-Probenhalter (tiefe Temperaturen, großer Widerstand).

Die β -Bronze ist als einzige metallisch bei hohen Temperaturen, allerdings nur in einer Dimension, nämlich parallel zur b -Achse, entlang der die V-O-Ketten verlaufen. Direkt unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs ist noch keine Linearität in der gewählten Arrhenius-Auftragung ($\log \rho$ über $1/T$) zu erkennen, was möglicherweise auf für eindimensionale Systeme typische Fluktuationen oder das allmähliche Öffnen einer temperaturabhängigen Energielücke zurückzuführen ist. Bei noch tieferen Temperaturen beobachtet man dann ein thermisch aktiviertes Verhalten gemäß $\rho \sim \exp(E_A/k_B T)$ wie es für die Anregung über eine Bandlücke charakteristisch ist.

Unterhalb etwa 45 K war keine Vierpunkt-Messung mehr möglich, ab hier setzen die Meßpunkte aus der Zweipunkt-Kontaktierung die Auftragung fort, die in der Arrhenius-Darstellung ebenfalls linear verläuft bis hinab zu etwa 25 K, bevor dann magnetische Ordnung einsetzt und die Meßpunkte von der Geraden abweichen. Daß sich die beiden Meßkurven bei 45 K nicht nahtlos aneinanderfügen, sondern um einen Faktor 6 differieren, kann man nicht durch Fehler in der Bestimmung der Geometriefaktoren aus den Kristallabmessungen und Kontaktabständen erklären. Es ist aber vorstellbar, daß z. B. Unebenheiten in den gesägten Stirnflächen oder ein leicht verkippter Einbau des Kristalls zwischen die beiden Klemmkontakte des Hochohm-Probenhalters dazu führen können, daß der elektrische Kontakt an einigen

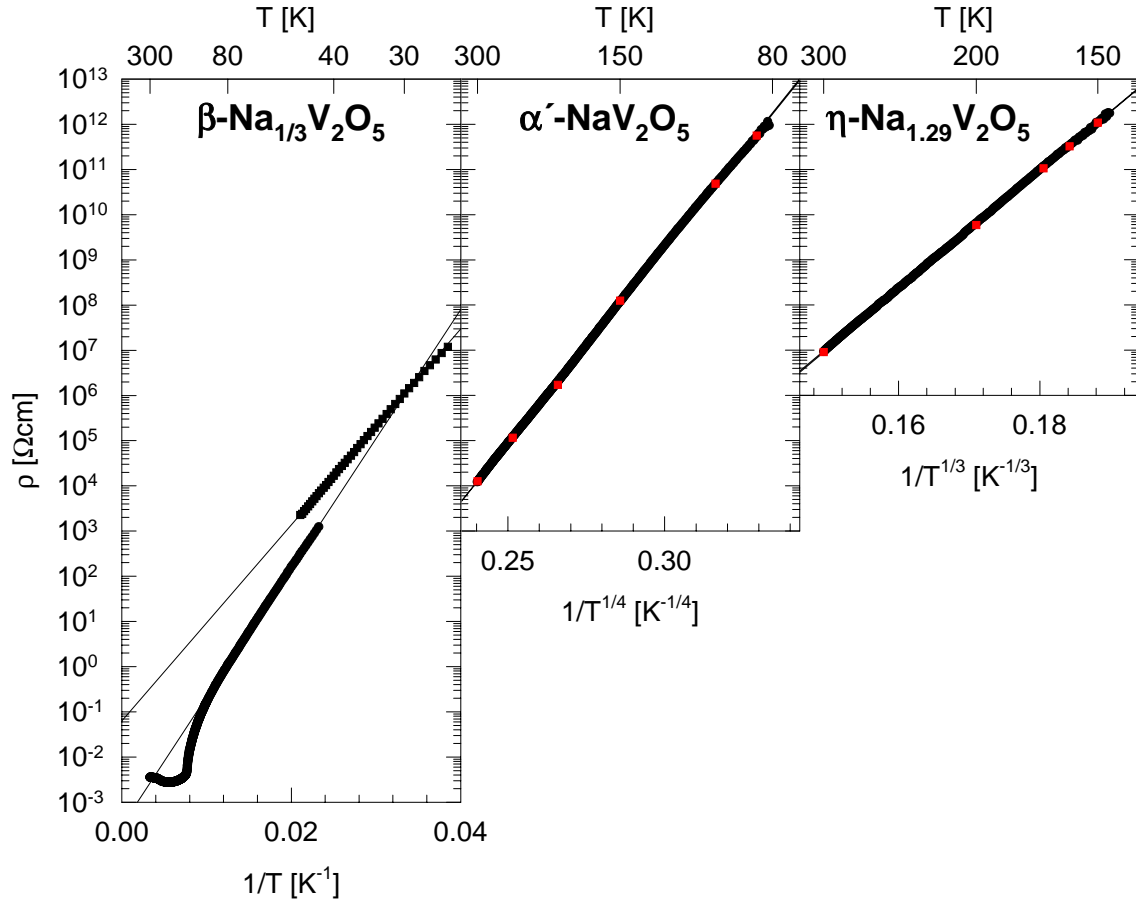


Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeiten des elektrischen Widerstands der Natriumvanadiumbronzen β , α' und η .

Stellen der Kontaktfläche besser ist als an den anderen. Liegen sich diese Stellen nicht genau in b-Richtung gegenüber, so mißt man zwangsläufig auch Anteile des wesentlich höheren Widerstands senkrecht zur b-Achse mit. Dieser Umstand würde auch zu einer Verfälschung der Aktivierungsenergie führen, was die Differenz der beiden Steigungen in der Arrhenius-Auftragung (um etwa 20%) erklären könnte.

Durch das Auftreten der Phasenübergänge ist der Temperaturbereich, der für eine Anpassung eines Leitfähigkeitsgesetzes in Frage kommt, auf das Intervall zwischen 80 K und 25 K eingeschränkt. Durch die Anwendung zweier verschiedener Meßtechniken zerfällt dieses sogar noch in zwei Teilstücke, von denen sich jedes einzelne am besten mit $\ln \rho \sim 1/T$ anpassen läßt. Vertraut man der Anpassungsprozedur trotz des beschränkten Temperaturintervalls, so scheint der Ladungstransport unterhalb des Metall-Isolator-Übergangs thermisch aktiviert zu erfolgen.

Das wesentlich stärker isolierende α' - NaV_2O_5 zeigt über den gesamten Temperaturbereich halbleitendes Verhalten (mittleres Bild 4.1). Für die Temperaturabhängigkeit des Widerstands dieses Mott-Hubbard-Isolators könnte man vermuten, daß die thermisch aktivierte Anregung über die Bandlücke zwischen dem unteren und oberen Hubbard-Band gemäß $\ln \rho \sim 1/T$ verläuft. Diese Lücke ist jedoch so groß,

daß der mit dem Boltzmann-Faktor gewichtete Anteil an Ladungsträgern, die zum Transport beitragen, verschwindend gering ist im Vergleich zu denen, die sich perkolativ durch Hüpfen über Störstellen durch den Kristall bewegen. Angesichts der eindimensionalen Leiterstruktur könnte man dann erwarten, daß der Widerstand nach Motts Gesetz zum "variable range hopping" $\ln \rho \sim 1/T^{1/(1+D)}$, wobei D die Dimensionalität widerspiegelt, proportional zu $1/T^{1/2}$ wäre, oder aber proportional zu $1/T^{1/3}$, wenn das Hüpfen innerhalb der V-O-Ebenen erfolgt. Beobachtet wurde aber eine $1/T^{1/4}$ -Abhängigkeit, was darauf hinweist, daß die Kristalle trotz der in DC- und ESR-Suszeptibilitätsmessungen belegten hohen Qualität doch so stark gestört sind, daß sich die Störstellen nicht nur in den die Dimensionalität prägenden Strukturelementen befinden, sondern sich isotrop über den gesamten Kristall verteilen.

Für diese Auffassung, daß die $1/T^{1/4}$ -Abhängigkeit nicht das intrinsische Verhalten der α' -Bronze wiedergibt, spricht auch die Thermokraft, deren Verlauf über der Temperatur sich für verschiedene Proben als uneinheitlich erwies, bei manchen Kristallen negatives Vorzeichen hatte, bei anderen positives oder sogar das Vorzeichen in Abhängigkeit von der Temperatur wechselte (s. Abb. 3.30).

Auch der Widerstand der η -Bronze zeigt im gesamten meßbaren Bereich eine Temperaturabhängigkeit, die durch ein "variable range hopping"-Gesetz $\ln \rho \sim 1/T^{1/(1+D)}$ beschrieben werden kann. Allerdings ist hier der Exponent nicht $1/4$ wie bei α' - NaV_2O_5 , sondern $1/3$. Das deutet darauf hin, daß auch hier ein Leitungsmechanismus durch Hüpfprozesse über lokalisierte Zustände zugrunde liegt, die Hopping-Zentren aber im Gegensatz zum isotropen Fall der α' -Bronze zweidimensional verteilt scheinen. Da die Widerstandsmessung in $[10\bar{1}]$ -Richtung, also innerhalb der gestapelten V-O-Schichten, aber schräg zu den darin enthaltenen V-O-Ketten erfolgte (s. Abb. 3.35), und somit die Temperaturabhängigkeit in diesem Fall die Dimensionalität der zugrundeliegenden Kristallstruktur widerspiegelt, läßt sich nicht eindeutig feststellen, ob es sich um intrinsische Leitfähigkeit handelt, oder ob diese über Störstellen erfolgt, die innerhalb der Schichten verteilt sind.

Abbildung 4.2 zeigt zusammenfassend die gemessene Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der untersuchten Natriumvanadate, zusammen mit einer theoretischen Kurve, die nach dem Curie-Gesetz für wechselwirkungsfreie V^{4+} -Ionen ($S = 1/2$) berechnet wurde.

Die gemessenen Suszeptibilitäten liegen alle so deutlich unterhalb der für den wechselwirkungsfreien Fall berechneten, daß dies nicht durch Beiträge eines eventuell unvollständig kristallfeldausgelöschten Bahnmoments oder durch noch realistische Abweichungen im g -Faktor vom Wert $g = 2$ zu erklären wäre. Die Verringerung der Suszeptibilität liegt in der antiferromagnetischen Kopplung der magnetischen Momente in den aufgezählten Natriumvanadaten begründet.

Im Falle der β -Bronze und des $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$, die zumindest in einem gewissen Teil des erfaßten Temperaturbereichs einem Curie-Weiß-Gesetz der Form

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta} \quad (\Theta: \text{Curie-Weiß-Temperatur})$$

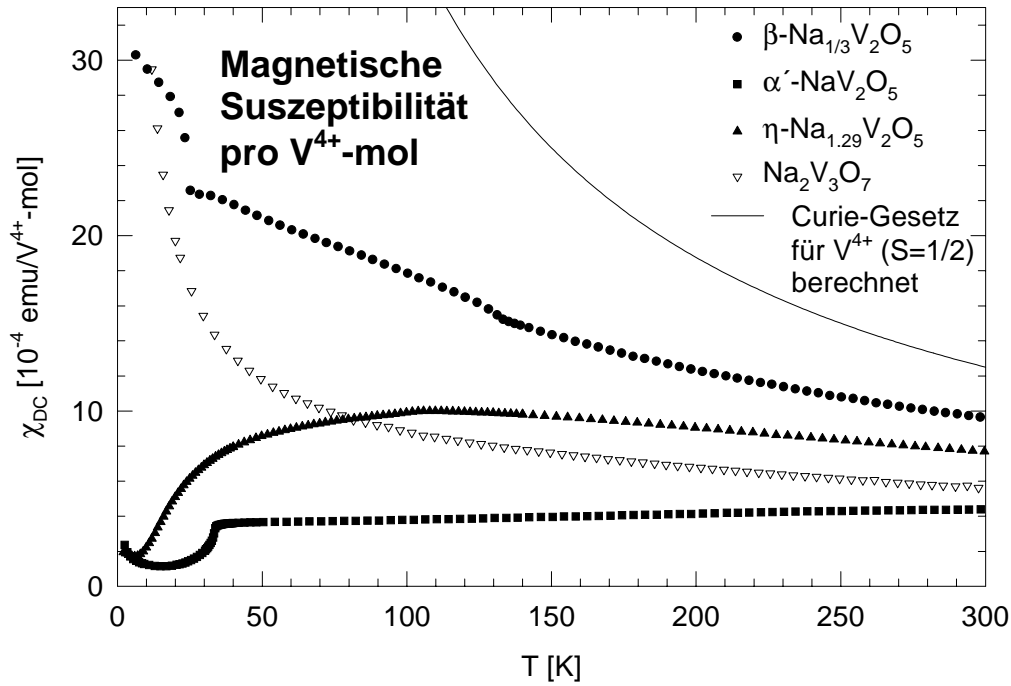


Abbildung 4.2: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der Natriumvanadiumbronzen β , α' und η und der Nanoröhrchen-Verbindung $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$. Zusätzlich ist die Suszeptibilität eines wechselwirkungsfreien Spin-1/2-Systems aufgetragen.

gehören, äußert sich die antiferromagnetische Wechselwirkung in einer negativen Curie-Weiß-Temperatur, was gegenüber einem reinen Curie-Gesetz den Nenner vergrößert und so zu einer Reduzierung der Suszeptibilität im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Fall führt. Außerdem ordnet die β -Bronze unterhalb 24 K antiferromagnetisch.

Die antiferromagnetische Kopplung in α' - NaV_2O_5 zeigt sich schon am Bonner-Fischer-artigen Verlauf bei hohen Temperaturen (Maximum), das für eindimensionale Heisenberg- $S = 1/2$ -Spinketten typisch ist. Zudem bildet sich bei tiefen Temperaturen ein unmagnetischer Singlett-Grundzustand aus.

Weil die Suszeptibilität der η -Bronze ebenfalls ein Maximum ausbildet und zu tiefen Temperaturen verschwindet, läßt sich auch hier eine antiferromagnetische Wechselwirkung der magnetischen Momente vermuten.

Daß die Suszeptibilität der β -Bronze bei hohen Temperaturen einem Curie-Weiß-Gesetz gehorcht, ist zwar nicht gerade typisch für ein niedrigdimensionales System, läßt sich aber wohl durch die starke "Verdünnung" der magnetischen Momente (ein Elektron zu sechs Vanadium-Ionen) erklären. Erst unterhalb des Metall-Isolator- oder Ladungsordnung-Übergangs weicht die Suszeptibilität vom Curie-Weiß-Gesetz ab und bildet bei etwa 30 K ein kleines lokales Maximum aus, was wiederum ein Charakteristikum für ein niedrigdimensionales System wäre, bevor dann die magnetische Ordnung einsetzt.

Die magnetische Suszeptibilität des α' - NaV_2O_5 hingegen zeigt bei hohen Temperaturen das für eindimensionale antiferromagnetisch gekoppelte $S = 1/2$ -Spinketten typische Bonner-Fischer-artige Verhalten. Sie weist ein Maximum auf, das sich in diesem Falle oberhalb Raumtemperatur befindet. Bei tiefen Temperaturen setzt eine Ladungsordnung ein, die zu alternierenden Austauschkonstanten führt, wodurch sich eine Energielücke im Spinanregungsspektrum öffnet, was dann zum Verschwinden der Suszeptibilität für $T \rightarrow 0$ führt.

Auch die Suszeptibilität der η -Bronze geht über ein Maximum, ungefähr bei 110 K, und verschwindet dann bei tiefen Temperaturen. Dieser Verlauf suggeriert wiederum niedrigdimensionalen Magnetismus, läßt sich aber weder durch das Modell von Bonner und Fischer, noch durch andere, bisher bekannte Modelle niedrigdimensionaler Spinsysteme anpassen. Die Abnahme der Suszeptibilität zu tiefen Temperaturen und der daraus zu folgernde unmagnetische Grundzustand lassen auf eine antiferromagnetische Kopplung der magnetischen Momente auch bei hohen Temperaturen schließen.

Die Suszeptibilität des $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ zeigt im gesamten Temperaturbereich Curie-Weiß-artiges Verhalten mit antiferromagnetischer Curie-Weiß-Temperatur. Unterhalb 30 K läßt sich die Suszeptibilität mit einer Curie-Konstanten anpassen, die um ungefähr eine Größenordnung verringert ist im Vergleich zu der bei hohen Temperaturen, was Gavilano et al. zu der Vermutung veranlaßte, daß acht der neun Vanadium-Ionen in einer Elementarzelle zu einem Singlett dimerisieren und nicht mehr zum Magnetismus beitragen [Gavilano02, Gavilano03].

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Einkristalle der Natriumvanadiumbronzen $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ gezüchtet, mittels Röntgendiffraktometrie charakterisiert und bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften und ihres elektronischen Transportverhaltens, z. T. auch unter äußerem Druck, untersucht.

Durch sukzessive Interkalation von Natrium in das V_2O_5 -Wirtsgitter wird dieses so stark verzerrt, daß sich in Abhängigkeit vom Natriumgehalt x verschiedene Phasen mit unterschiedlichen Kristallstrukturen ausbilden, die sich über einen gewissen Homogenitätsbereich Δx erstrecken.

Einkristalle der β -, α' -, η - und κ -Phase¹ bester Qualität wurden mittels Selbstfluß-Verfahren gezüchtet. Als Ergebnis dieser Züchtungsmethode, bei der das als Schmelze vorliegende Flußmittel aus denselben Elementen besteht wie der zu züchtende Kristall, wuchsen Einkristalle mit ganzzahligen Stöchiometrieverhältnissen, nämlich $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{NaV}_6\text{O}_{15}$), $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$, $\eta\text{-Na}_{9/7}\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$) und $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$.

Im Falle des $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ ist die Einstellung des Na-Gehalts von genau $x = 1/3$ entscheidend dafür, daß die in Kap. 2.1.2 beschriebenen besonderen physikalischen Eigenschaften wie die eindimensionale metallische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen und sämtliche Phasenübergänge bei T_{Na-2D} , T_{Na-3D} , T_{MI} und T_N beobachtet werden können.

Die Abnahme der Metall-Isolator-Übergangstemperatur T_{MI} und die Zunahme der magnetischen Ordnungstemperatur T_N mit steigendem hydrostatischem Druck wurden durch eine damit verbundene Zunahme der Kopplung zwischen den systembildenden eindimensionalen Ketten erklärt. In diesem Zusammenhang und aufgrund der sich auch in der elektronischen Struktur widerspiegelnden eindimensionalen Eigenschaften, die durch Bandstrukturrechnungen belegt werden konnten [Eyert02], wurde der MI-Übergang als Peierls-artig interpretiert, wobei die Abnahme von T_{MI} auf eine Zunahme der Banddispersion senkrecht zur eindimensionalen Kettenrichtung und auf eine Erhöhung der elastischen Gitterenergie mit zunehmendem Druck zurückgeführt wurde.

Anhand von Widerstandsmessungen konnte erstmals eine Unterscheidung von zwei Phasenübergängen bei T_{Na-2D} und T_{Na-3D} getroffen werden, die plausibel als sukzessive Ausbildung einer langreichweitigen erst zwei- und dann dreidimensionalen Natrium-Ordnung gedeutet wurden, wohingegen in der Literatur bisher nur von einem Phasenübergang ausgegangen wurde.

Neben der Züchtung von Einkristallen der reinen Verbindung $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ verlief auch die Dotierung mit Calcium und Zink erfolgreich, wodurch zusätzliche Elektro-

¹bzw. der Verbindung $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$, wie sich schließlich herausgestellt hat

nen eingebracht werden. Versuche zur Lochdotierung, bewerkstelligt durch Auslagern reiner Kristalle an Luft (Entfernung von Natrium-, Oxidation von Vanadium-Ionen), führten ebenso wie Elektrondotierung zu einer Unterdrückung des magnetischen Übergangs (undotiert: $T_C = 33.5$ K) mit zunehmender Dotierung.

Um den elektrischen Widerstand der isolierenden Kristalle (Mott-Hubbard-Isolator) über einen möglichst großen Temperaturbereich verfolgen zu können, wurde ein spezieller Probenhalter konzipiert, der dank Potentialmitführung in einer bis zum Probenort ununterbrochenen triaxialen Leitung den störenden Einfluß von Leckströmen und parasitären Kapazitäten minimiert und so Widerstandsmessungen bis zu $10^{14} \Omega$ ermöglicht. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit des Widerstands läßt sich nicht mit thermisch aktivierter Anregung über eine Bandlücke (etwa zwischen unterem und oberem Hubbard-Band) beschreiben, sondern folgt einem "variable range hopping (VRH)"-Gesetz für dreidimensionales Hüpfen. Daraus und aus der nicht einheitlichen Temperaturabhängigkeit der Thermokraft der untersuchten Proben wurde geschlossen, daß der Ladungstransport trotz der in Suszeptibilitätsmessungen belegten hohen Qualität der Kristalle extrinsisch über Störstellen erfolgt, die dreidimensional verteilt sind, entgegen der Erwartung aus der niedrigdimensionalen Kristall- und elektronischen Struktur.

Die Einkristalle η - $\text{Na}_{9/7}\text{V}_2\text{O}_5$, die unter stark reduzierender Atmosphäre gezüchtet wurden, sind mit Längen von überwiegend mehr als 1 mm und bis zu 3 mm (von Spitze zu Spitze) erheblich größer als die Exemplare, von denen bisher in der allerdings noch spärlichen Literatur berichtet wird.

Das breite Maximum der magnetischen Suszeptibilität und der starke Abfall zu tiefen Temperaturen deutet auf ein niedrigdimensionales Spinsystem und einen unmagnetischen Grundzustand, beispielsweise durch Singlett-Bildung, hin. Der Suszeptibilitätsverlauf läßt sich nach momentanem Kenntnisstand durch kein bekanntes Modell für niedrigdimensionale Spinsysteme beschreiben.

η - $\text{Na}_{9/7}\text{V}_2\text{O}_5$ ist ein elektrischer Isolator. Der gemessenen Temperaturabhängigkeit des Widerstands ließ sich sehr gut ein zweidimensionales VRH-Gesetz anpassen. Dieses Verhalten erklärt sich anhand der Kristallrichtung, in der gemessen wurde, nämlich innerhalb von übereinandergestapelten, aber durch Na-Lagen getrennten V-O-Schichten.

Die nadeligen Einkristalle, die unter nahezu den gleichen Bedingungen wie die Kristalle der η -Phase gezüchtet wurden, also unter stark reduzierender Atmosphäre, allerdings bei etwas niedrigeren Temperaturen, konnten anhand von Röntgendiffraktions- und Suszeptibilitätsmessungen eindeutig als $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ identifiziert werden. Mit Längen von mehreren Millimetern sind sie deutlich größer als die der einzigen anderen Arbeitsgruppe, die von einer erfolgreichen $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ -Kristallzucht berichtet.

Aufgrund der Übereinstimmungen zwischen der Arbeitsgruppe, die erstmals über eine von ihnen als κ - $\text{Na}_{1.80}\text{V}_2\text{O}_5$ bezeichneten Phase berichtete, und der Gruppe, die die Struktur von $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ bestimmte, und daraus, daß eigene Messungen an hier präparierten Polykristallen mit Einwaagen um $x = 1.8$ konsistent mit Messungen an $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ sind, wurde geschlossen, daß die κ -Phase und $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ identisch sind.

Literaturverzeichnis

- [Adams00] S. Adams. *Bindungsvalenzmodelle für Struktur-Leitfähigkeits-Beziehungen in Festelektrolyten*. Habilitationsschrift, Georg-August-Universität Göttingen, 2000.
- [Atzkern01] S. Atzkern, M. Knupfer, M.S. Golden, J. Fink, A.N. Yaresko, V.N. Antonov, A. Hübsch, C. Waidacher, K.W. Becker, W. von der Linden, G. Obermeier und S. Horn. "One-dimensional dynamics of the d electrons in α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **63**(16), 165113/1–13, 2001.
- [Barnard72] R.D. Barnard. *Thermoelectricity in Metals and Alloys*. Taylor & Francis, London, 1972.
- [Baur96] E. Baur. "Konstruktion einer Druckzelle für hydrostatischen Betrieb und Magnetotransport- und Suszeptibilitätsmessungen an den Schwere-Fermionen-Systemen YbNiAl und YbPtAl unter Druck". Diplomarbeit, Universität Augsburg, Januar 1996.
- [Bernert01] A. Bernert, T. Chatterji, P. Thalmeier und P. Fulde. "Structure determination, valence, and superexchange in the dimerized low temperature phase of α' - NaV_2O_5 ". *European Physical Journal B* **21**(4), 535–46, 2001.
- [Bompadre00] S.G. Bompadre, A.F. Hebard, V.N. Kotov, D. Hall, G. Maris, J. Baas und T.T.M. Palstra. "Spin-Peierls transition in NaV_2O_5 in high magnetic fields". *Physical Review B* **61**(20), R13321–4, 2000.
- [Bonner64] J.C. Bonner und M.E. Fisher. "Linear magnetic chains with anisotropic coupling". *Physical Review* **135**(3A), A640–A658, 1964.
- [Bray75] J.W. Bray, H.R. Hart, Jr., L.V. Interrante, I.S. Jacobs, J.S. Kasper, G.D. Watkins, S.H. Wee und J.C. Bonner. "Observation of a spin-Peierls transition in a Heisenberg antiferromagnetic linear-chain system". *Physical Review Letters* **35**(11), 744–747, 1975.
- [Brückner83] W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, J.I. Terukow, F.A. Tschudnowski und E. Wolf. *Vanadiumoxide*. Akademie Verlag, Berlin, 1983.
- [Bulaevskii69] L.N. Bulaevskii. "Magnetic susceptibility of a chain of spins with antiferromagnetic interaction". *Solid State Communications* **11**(5), 921–924, 1969.

- [Bulaevskii78] L.N. Bulaevskii, A.I. Buzdin und D.I. Khomskii. "Spin-Peierls transition in magnetic field". *Solid State Communications* **27**, 5–10, 1978.
- [Carpy75] A. Carpy und J. Galy. "Affinement de la Structure Cristalline du Bronze $\text{NaV}_2\text{O}_5\alpha'$ ". *Acta Crystallographica* **B31**(5), 1481–2, 1975.
- [Chaikin76] P.M. Chaikin und G. Benin. "Thermopower in the correlated hopping regime". *Physical Review B* **13**(2), 647–651, 1976.
- [Chakraverty78] B.K. Chakraverty, M.J. Sienko und J. Bonnerot. "Low-temperature specific heat and magnetic susceptibility of nonmetallic vanadium bronzes". *Physical Review B* **17**(10), 3781–9, 1978.
- [Ciesla02] D. Ciesla. "Untersuchung der Druckabhängigkeit von strukturellen und elektronischen Phasenübergängen in $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ ". Diplomarbeit, Universität Augsburg, April 2002.
- [Cross79] M.C. Cross. "Effect of magnetic fields on a spin-Peierls transition". *Physical Review B* **20**(11), 4606–4611, 1979.
- [Cuoco99] Mario Cuoco, Peter Horsch und Frank Mack. "Theoretical study of the optical conductivity of α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **60**(12), R8438–41, 1999.
- [Damascelli98] A. Damascelli, D. van der Marel, M. Gruninger, C. Presura und T.T.M. Palstra. "Direct two-magnon optical absorption in α' - NaV_2O_5 : "charged" magnons". *Physical Review Letters* **81**(4), 918–921, 1998.
- [Damascelli00] A. Damascelli, C. Presura, D. van der Marel, J. Jegoudez und A. Revcolevschi. "Optical spectroscopic study of the interplay of spin and charge in α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **61**(4), 2535–52, 2000.
- [de Boer00] J.L. de Boer, A. Meetsma, J. Baas und T.T.M. Palstra. "Spin-singlet clusters in the ladder compound NaV_2O_5 ". *Physical Review Letters* **84**(17), 3962–5, 2000.
- [de Roy87] M.E. de Roy, J. P. Besse, R. Chevalier und M. Gasperin. "Synthesis and crystal structure of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ". *Journal of Solid State Chemistry* **67**(1), 185–9, 1987.
- [Dischner01] M. Dischner, C. Geibel, E. Morre und G. Sparn. "Specific heat study of doping effects in α' - NaV_2O_5 ". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226–230**, 405–7, 2001.
- [Dzyaloshinski58] I. Dzyaloshinski. "A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **4**, 241–255, 1958.
- [Enjalbert86] R. Enjalbert und J. Galy. "A refinement of the structure of V_2O_5 ". *Acta Crystallographica* **C42**, 1467–1469, 1986.

- [Eyert98] V. Eyert und K.-H. Höck. "Electronic structure of V_2O_5 : Role of octahedral deformations". *Physical Review B* **57**(20), 12727–12737, 1998.
- [Eyert02] V. Eyert. unveröffentlicht, 2002.
- [Fagot-Revurat00] Y. Fagot-Revurat, M. Mehring und R.K. Kremer. "Charge-order-driven spin-Peierls transition in α' - $Na_xV_2O_5$ ". *Physical Review Letters* **84**(18), 4176–9, 2000.
- [Fertey98] P. Fertey, M. Poirier, M. Castonguay, J. Jegoudez und A. Revcolevschi. "Ultrasonic evidence of a spin-Peierls transition in α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **57**(21), 13698–13701, 1998.
- [Fischer99] M. Fischer, P. Lemmens, G. Els, G. Güntherodt, E.Ya. Sherman, E. Morre, C. Geibel und F. Steglich. "Spin-gap behavior and charge ordering in α' - NaV_2O_5 probed by light scattering". *Physical Review B* **60**(10), 7284–94, 1999.
- [Frazer62] B.C. Frazer und P.J. Brown. "Antiferromagnetic structure of $CrVO_4$ and the anhydrous sulfates of divalent Fe, Ni, and Co". *Physical Review* **125**(4), 1283–1291, 1962.
- [Friederich78] A. Friederich, D. Kaplan, N. Sol und R.H. Wallis. "EPR studies of the phase transitions in β - vanadium bronzes $Na_xV_2O_5$ ". *Journal de Physique Lettres* **39**(19), L343–6, 1978.
- [Fujii97] Y. Fujii, H. Nakao, T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, M. Isobe, Y. Ueda und H. Sawa. "New inorganic spin-Peierls compound NaV_2O_5 evidenced by X-ray and neutron scattering". *Journal of the Physical Society of Japan* **66**(2), 326–329, 1997.
- [Garcia01] J. Garcia und M. Benfatto. "Comment on "X-ray anomalous scattering study of a charge-ordered state in NaV_2O_5 ". *Physical Review Letters* **87**(18), 189701/1, 2001.
- [Gaulin00] B.D. Gaulin, M.D. Lumsden, R.K. Kremer, M.A. Lumsden und H. Dabkowska. "Two dimensional ordering and fluctuations in α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review Letters* **84**(15), 3446–9, 2000.
- [Gavilano02] J.L. Gavilano, D. Rau, Sh. Mushkolaj, H.R. Ott, P. Millet und F. Mila. "DC-susceptibility and NMR response of a low-dimensional quantum magnet: $Na_2V_3O_7$ ". *Physica B* **312-313**, 622–623, 2002.
- [Gavilano03] J.L. Gavilano, D. Rau, Sh. Mushkolaj, H.R. Ott, P. Millet und F. Mila. "Low-dimensional Spin $S=1/2$ System at the Quantum Critical Limit: $Na_2V_3O_7$ ". *Physical Review Letters* **90**(16), 167202/1–4, 2003.
- [Gerstmeier97] G. Gerstmeier. "Elektronische Transportmessungen an VO_2 , MoO_2 und V_2O_3 unter Verwendung eines neuentwickelten Kryostaten". Diplomarbeit, Universität Augsburg, Mai 1997.

- [Goering99] E. Goering, D. Ahlers, K. Attenkofer, G. Obermeier, S. Horn und G. Schütz. "XMCD and magnetism of the ferrimagnetic system $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ". *Journal of Synchrotron Radiation* **6**(3), 537–9, 1999.
- [Golubchik97] S. A. Golubchik, M. Isobe, A.N. Ivlev, B.N. Mavrin, M.N. Popova, A.B. Sushkov, Y. Ueda und A.N. Vasilev. "Raman, infrared and optical spectra of the spin-Peierls compound NaV_2O_5 ". *Journal of the Physical Society of Japan* **66**(12), 4042–6, 1997.
- [Goodenough70] J.B. Goodenough. "Interpretation of $\text{M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ - β and $\text{M}_x\text{V}_{2-y}\text{Ti}_y\text{O}_5$ - β Phases". *Journal of Solid State Chemistry* **1**, 349–58, 1970.
- [Grenier01] B. Grenier, O. Cepas, L.P. Regnault, J.E. Lorenzo, T. Ziman, J.P. Boucher, A. Hiess, T. Chatterji, J. Jegoudez und A. Revcolevschi. "Charge ordering and spin dynamics in NaV_2O_5 ". *Physical Review Letters* **86**(26), 5966–9, 2001.
- [Grenier02] S. Grenier, A. Toader, J.E. Lorenzo, Y. Joly, B. Grenier, S. Ravy, L.P. Regnault, H. Renevier, J.Y. Henry, J. Jegoudez und A. Revcolevschi. "X-ray anomalous scattering investigations on the charge order in α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **65**(18), R180101/1–4, 2002.
- [Gros99] C. Gros und R. Valenti. "Magnon splitting induced by charge ordering in NaV_2O_5 ". *Physical Review Letters* **82**(5), 976–9, 1999.
- [Hase93] M. Hase, I. Terasaki und K. Uchinokura. "Observation of the spin-Peierls transition in linear Cu^{2+} (spin-1/2) chains in an inorganic compound CuGeO_3 ". *Physical Review Letters* **70**(23), 3651–3654, 1993.
- [Heikes61] R.R. Heikes und R.W. Ure, Jr. *Thermoelectricity: Science and Engineering*. Interscience, New York, 1961.
- [Hemberger98] J. Hemberger, M. Lohmann, M. Nicklas, A. Loidl, M. Klemm, G. Obermeier und S. Horn. "Thermodynamic, transport and magnetic properties of α' - NaV_2O_5 ". *Europhysics Letters* **42**(6), 661–666, 1998.
- [Herz00] M. Herz. "Magnetwiderstand und Hall-Effekt an V_{2-y}O_3 als Funktion von Dotierung und Druck". Diplomarbeit, Universität Augsburg, Juni 2000.
- [Hohenberg67] P.C. Hohenberg. "Existence of Long-Range Order in One- and Two Dimensions". *Physical Review* **158**(2), 383–386, 1967.
- [Horsch98] P. Horsch und F. Mack. "A new view of the electronic structure of the spin-Peierls compound α' - NaV_2O_5 ". *European Physical Journal B* **5**(3), 367–70, 1998.
- [Hübsch01] A. Hübsch, C. Waidacher, K.W. Becker und W. von der Linden. "Charge excitations in NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **64**(7), 075107/1–7, 2001.

- [Isobe96] M. Isobe und Y. Ueda. "Magnetic susceptibility of quasi-one-dimensional compound α' - NaV_2O_5 -possible spin-Peierls compound with high critical temperature of 34 K". *Journal of the Physical Society of Japan* **65**(5), 1178–81, 1996.
- [Isobe97a] M. Isobe, C. Kagami und Y. Ueda. "Crystal growth of new spin-Peierls compound NaV_2O_5 ". *Journal of Crystal Growth* **181**(3), 314–317, 1997.
- [Isobe97b] M. Isobe und Y. Ueda. "Effect of Na - deficiency on the spin-Peierls transition in α' - NaV_2O_5 ". *Journal of Alloys and Compounds* **262-263**, 180–4, 1997.
- [Isobe98] M. Isobe und Y. Ueda. "Doping effects in AV_2O_5 (A=Li,Na and Ca)". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **177-181**(1), 671–2, 1998.
- [Isobe99] M. Isobe, Y. Ueda, Y. Oka und T. Yao. "Crystal structure and magnetic properties of $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$: sodium-vanadium bronze $\eta\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ". *Journal of Solid State Chemistry* **145**(1), 361–5, 1999.
- [Itoh00] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobe und Y. Ueda. "NMR study of charge ordering and magnetic correlation in vanadium oxide bronzes". *Journal of the Physical Society of Japan SupplB* **69**, 155, 2000.
- [Itoh01] M. Itoh, N. Akimoto, H. Yamada, M. Isobec und Y. Ueda. "NMR study of local magnetic and electronic properties of vanadium bronzes". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62**(1-2), 351–4, 2001.
- [Ivanov01] V.A. Ivanov, Z.V. Popovic, O.P. Khuong und V.V. Moshchalkov. "Band structure and questioned dimensionality of α' - NaV_2O_5 ". *Europhysics Letters* **56**(1), 74–80, 2001.
- [JCPDS] JCPDS. "Powder Diffraction File - Inorganic Volumes". Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) of the International Centre for Diffraction Data (ICDD), Swarthmore (PA), USA.
PDF ist eine kontinuierlich erweiterte Sammlung von Pulver-Röntgendiffraktogrammen zur Identifizierung kristalliner Substanzen.
- [Johnston00] D.C. Johnston, R.K. Kremer, M. Troyer, X. Wang, A. Klumper, S.L. Bud'ko, A.F. Panchula und P.C. Canfield. "Thermodynamics of spin $S=1/2$ antiferromagnetic uniform and alternating-exchange Heisenberg chains". *Physical Review B* **61**(14), 9558–606, 2000.
- [Kanai82] Y. Kanai, S. Kagoshima und H. Nagasawa. "Structural Phase Transition in $\beta\text{-M}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (M=Na, Li)". *Journal of the Physical Society of Japan* **51**, 697–8, 1982.
- [Kanke90] Y. Kanke, E. Takayama-Muromachi, K. Kato und Y. Matsui. "Phase equilibrium study of the system $\text{NaV}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ at 923 K". *Journal of Solid State Chemistry* **89**(1), 130–7, 1990.

- [Kanke92] Yasushi Kanke, Katsuo Kato, Eiji Takayama-Muromachi und Mitsumasa Isobe. "Structures of $\text{SrV}_6\text{O}_{11}$ and $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ ". *Acta Crystallographica* **C48**(8), 1376–80, 1992.
- [Kaplan76] D. Kaplan und A. Zylbersztein. "Observation of one-dimensional metallic optical properties of $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ". *Journal de Physique Lettres* **37**, L123–5, 1976.
- [Katoh99] N. Katoh, T. Miyazaki und T. Ohno. "First-principles study on the insulating state of α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **59**(20), R12723–7, 1999.
- [Kawano97] K. Kawano und M. Takahashi. "Three-Leg Antiferromagnetic Heisenberg Ladder with Frustrated Boundary Condition; Ground State Properties". *Journal of the Physical Society of Japan* **48**(12), 4001–8, 1997.
- [Khamaganova89] T.N. Khamaganova und V.K. Trunov. "Refinement of the structure of $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ ". *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **34**(2), 164–8, 1989.
- [Klimm97] S. Klimm. *Magnetotransportmessungen zur Untersuchung der elektronischen Struktur von V_2O_3 und MoO_2* . Dissertation, Universität Augsburg, 1997.
- [Kobayashi79] H. Kobayashi. "Electrical Properties of a One-dimensional Conductor, $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ". *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **52**(5), 1315–1320, 1979.
- [Kobayashi98a] K. Kobayashi, T. Mikokawa, A. Fujimori, M. Isobe und Y. Ueda. "Angle resolved photoemission study of the spin-Peierls system α' - NaV_2O_5 ". *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **92**(1-3), 87–92, 1998.
- [Kobayashi98b] K. Kobayashi, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Isobe und Ueda. "Single-particle excitations in one-dimensional Mott-Hubbard insulator NaV_2O_5 ". *Physical Review Letters* **80**(14), 3121–4, 1998.
- [Konstantinovic99] M.J. Konstantinovic, Z.V. Popovic, A.N. Vasil'ev, M. Isobe und Y. Ueda. "First evidence for charge ordering in NaV_2O_5 from Raman spectroscopy". *Solid State Communications* **112**(7), 397–402, 1999.
- [Koo99] H.-J. Koo und M.-H. Whangbo. "Analysis of the spin-spin interactions in layered oxides α' - NaV_2O_5 , CaV_2O_5 and MgV_2O_5 and the spin-Peierls distortion in α' - NaV_2O_5 by molecular orbital, Madelung energy and bond valence sum calculations". *Solid State Communications* **111**(7), 353–60, 1999.
- [Köppen98] M. Köppen, D. Pankert, R. Hauptmann, M. Lang, M. Weiden, C. Geibel und F. Steglich. "Interference of a first-order transition with the formation

- of a spin-Peierls state in α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **57**(14), 8466–71, 1998.
- [Kraus99] W. Kraus und G. Nolze. "PowderCell for Windows Version 2.3". Computerprogramm, 1999. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (<http://www.bam.de>)
Programm zur Berechnung von Röntgenpulverdiffraktogrammen aus Einkristallstrukturdaten und Anpassung an experimentelle Beugungsaufnahmen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.
Erhältlich unter: ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/pcw23.exe.
- [Kremer99] R.K. Kremer, I. Loa, F.S. Razavi und K. Syassen. "Effect of pressure on the magnetic phase transition in α' - NaV_2O_5 ". *Solid State Communications* **113**(4), 217–20, 1999.
- [Krimmel02] A. Krimmel. unveröffentlicht, 2002.
- [Loa99] I. Loa, K. Syassen, R.K. Kremer, U. Schwarz und M. Hanfland. "Structural properties of NaV_2O_5 under high pressure". *Physical Review B* **60**(10), R6945–8, 1999.
- [Lohmann97] M. Lohmann, A. Loidl, M. Klemm, G. Obermeier und S. Horn. "ESR study of the spin-Peierls transition in NaV_2O_5 ". *Solid State Communications* **104**, 649–652, 1997.
- [Lohmann99] M. Lohmann. *Elektronenspinresonanz an NaV_2O_5 und verwandten Verbindungen*. Dissertation, Universität Augsburg, 1999.
- [Lohmann00a] M. Lohmann, H.-A. Krug von Nidda, M.V. Eremin, A. Loidl, G. Obermeier und S. Horn. "Charge order in NaV_2O_5 studied by EPR". *Physical Review Letters* **85**(8), 1742–5, 2000.
- [Lohmann00b] M. Lohmann, H.-A. Krug von Nidda, A. Loidl, E. Morré, M. Dischner und C. Geibel. "Electron-spin-resonance study of $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ". *Physical Review B* **61**, 9523, 2000.
- [Long99] V.C. Long, Z. Zhu, J.L. Musfeldt, X. Wei, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, J. Jegoudez und A. Revcolevschi. "Polarized optical reflectance and electronic band structure of α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **60**(23), 15721–7, 1999.
- [Lorenzo01] J.E. Lorenzo, S. Bos, S. Grenier, H. Renevier und S. Ravy. "Comment on "X-ray anomalous scattering study of a charge-ordered state in NaV_2O_5 ". *Physical Review Letters* **87**(18), 189702/1, 2001.
- [Lüdecke99] J. Lüdecke, A. Jobst, S. van Smaalen, E. Morre, C. Geibel und H.-G. Krane. "Acentric low-temperature superstructure of NaV_2O_5 ". *Physical Review Letters* **82**(18), 3633–6, 1999.

- [Marumo74] F. Marumo, M. Isobe, S. Iwai und Y. Kondo. "α form of sodium metavanadate". *Acta Crystallographica* **B30**(6), 1628–30, 1974.
- [Maruyama80] K. Maruyama und H. Nagasawa. "NMR Studies of Quasi-One-Dimensional Conductor β -Na_{0.33}V₂O₅". *Journal of the Physical Society of Japan* **48**, 2159–60, 1980.
- [Meetsma98] A. Meetsma, J.L. de Boer, A. Damascelli, J. Jegoudez, A. Revcolevschi und T.T.M. Palstra. "Inversion symmetry in the spin-Peierls compound α' -NaV₂O₅". *Acta Crystallographica* **C54**(11), 1558–61, 1998.
- [Mermin66] N.D. Mermin und H. Wagner. "Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models". *Physical Review Letters* **17**(22), 1133–1136, 1966.
- [Millet99a] P. Millet, J.-Y. Henry und J. Galy. "The vanadium oxide bronze η -Na_xV₂O₅ (x=1.286)". *Acta Crystallographica* **C55**(3), 276–9, 1999.
- [Millet99b] P. Millet, J.Y. Henry, F. Mila und J. Galy. "Vanadium(IV)-oxide nanotubes: crystal structure of the low-dimensional quantum magnet Na₂V₃O₇". *Journal of Solid State Chemistry* **147**(2), 676–8, 1999.
- [Mokerov76] V.G. Mokerov, V.L. Makarov, V.B. Tulvinskii und A.R. Begishev. "Optical properties of vanadium pentoxide in the region of photon energies from 2 eV to 14 eV". *Optics and Spectroscopy* **40**, 58, 1976.
- [Moriya60] T. Moriya. "Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism". *Physical Review* **120**(1), 91–98, 1960.
- [Moshfegh91] A.Z. Moshfegh und A. Ignatiev. "Formation and characterization of thin film vanadium oxides: Auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and optical reflectance studies". *Thin Solid Films* **198**, 251, 1991.
- [Mostovoy99] M.V. Mostovoy und D.I. Khomskii. "Charge ordering and opening of spin gap in NaV₂O₅". *Solid State Communications* **113**(3), 159–63, 1999.
- [Mott79] N.F. Mott und E.A. Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [Nakao00] H. Nakao, K. Ohwada, N. Takesue, Y. Fujii, M. Isobe, Y. Ueda, H. Von Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, J.C. Woicik, I. Koyama und Y. Murakami. "X-ray anomalous scattering study of a charge-ordered state in NaV₂O₅". *Physical Review Letters* **85**(20), 4349–52, 2000.
- [Nakao01] H. Nakao, K. Ohwada, N. Takesue, Y. Fujii, M. Isobe, Y. Ueda, M. Von Zimmermann, J.P. Hill, D. Gibbs, J.C. Woicik, I. Koyama und Y. Murakami. "Reply to comments on X-ray anomalous scattering study of a charge-ordered state in NaV₂O₅". *Physical Review Letters* **87**(18), 189703/1, 2001.

- [Nishi94] M. Nishi, O. Fujita und J. Akimitsu. "Neutron-scattering study on the spin-Peierls transition in a quasi-one-dimensional magnet CuGeO_3 ". *Physical Review B* **50**(9), R6508–6510, 1994.
- [Nishimoto98a] S. Nishimoto und Y. Ohta. " NaV_2O_5 as an anisotropic t-J ladder at quarter filling". *Journal of the Physical Society of Japan* **67**(9), 2996–9, 1998.
- [Nishimoto98b] S. Nishimoto und Y. Ohta. "Optical conductivity of the trellis-lattice t-J model: charge fluctuations in NaV_2O_5 ". *Journal of the Physical Society of Japan* **67**(11), 3679–82, 1998.
- [Nishimoto01] S. Nishimoto und Y. Ohta. "Madelung energy and charge ordering in β -phase vanadate bronzes". *Journal of the Physical Society of Japan* **70**(1), 309–10, 2001.
- [Nojiri00] H. Nojiri, S. Luther, R. Motokawa, M. Isobe und Y. Ueda. "High frequency ESR investigation on dynamical charge disproportionation and spin gap excitation in NaV_2O_5 ". *Journal of the Physical Society of Japan* **69**(7), 2291–8, 2000.
- [Obermeier96] G. Obermeier. "Darstellung und Charakterisierung von poly- und einkristallinen quasi-binären und ternären Vanadaten". Diplomarbeit, Universität Augsburg, September 1996.
- [Obermeier02] G. Obermeier, D. Ciesla, S. Klimm und S. Horn. "Pressure dependence of phase transitions in the quasi-one-dimensional metal-insulator transition system $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ ". *Physical Review B* **66**(8), 085117/1–5, 2002.
- [Ohama97] T. Ohama, M. Isobe, H. Yasuoka und Y. Ueda. " ^{23}Na NMR study of spin-Peierls transition in NaV_2O_5 ". *Journal of the Physical Society of Japan* **66**(3), 545–547, 1997.
- [Ohama99] T. Ohama, H. Yasuoka, M. Isobe und Y. Ueda. "Mixed valency and charge ordering in $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ". *Physical Review B* **59**(5), 3299–302, 1999.
- [Ohama00] T. Ohama, A. Goto, T. Shinizu, E. Ninomiya, H. Sawa, M. Isobe und Y. Ueda. "Zigzag charge ordering in $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ". *Journal of the Physical Society of Japan* **69**(9), 2751–4, 2000.
- [Ohwada01] K. Ohwada, Y. Fujii, N. Takesue, M. Isobe, Y. Ueda, H. Nakao, Y. Wakabayashi, Y. Murakami, K. Ito, Y. Amemiya, H. Fujihisa, K. Aoki, T. Shobu, Y. Noda und N. Ikeda. "'Devil's staircase'-type phase transition in NaV_2O_5 under high pressure". *Physical Review Letters* **87**(8), 086402/1–4, 2001.

- [Onoda82a] M. Onoda, T. Takahashi und H. Nagasawa. "Microscopic Evidences of Bipolarons in the Quasi-One-Dimensional Conductor β -Na_{0.33}V₂O₅". *Journal of the Physical Society of Japan* **51**, 3868–75, 1982.
- [Onoda82b] M. Onoda, T. Takahashi und H. Nagasawa. "Nuclear Quadrupole Effect and Phase Transition in the Quasi-One-Dimensional Conductor β -Na_{0.33}V₂O₅". *Physica Status Solidi B* **109**, 793–7, 1982.
- [Onoda83] M. Onoda und H. Nagasawa. "EPR relaxation and transport phenomena in the quasi-one-dimensional conductor β -Na_xV₂O₅". *Journal of the Physical Society of Japan* **52**(6), 2231–7, 1983.
- [Onoda99] M. Onoda und T. Kagami. "Crystal structures and electronic properties in the crossover region between the spin-gap system CaV₂O₅ and the linear-chain system NaV₂O₅". *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**(17), 3475–88, 1999.
- [Perlstein68] J.H. Perlstein und M.J. Sienko. "Single-Crystal Studies of Electrical Conductivity, Seebeck Effect, and Hall Voltage in Sodium Vanadium Bronze and a Crystal-Field Model of Electron Transport". *Journal of Chemical Physics* **48**(1), 174–81, 1968.
- [Popova99] M.N. Popova, A.B. Sushkov, S.A. Golubchik, B.N. Mavrin, V.N. Denisov, B.Z. Malkin, A.I. Iskhakova, M. Isobe und Y. Ueda. "Lattice vibrations of α' -NaV₂O₅". *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **88**(6), 1186–97, 1999.
- [Popovic99] Z.S. Popovic und F.R. Vukajlovic. "Coulomb-correlated band structure of one-dimensional spin-Peierls α' -NaV₂O₅". *Physical Review B* **59**(8), 5333–40, 1999.
- [Postolache00] E. Postolache, D.K. Powell, G. Popov, R.C. Rai, M. Greenblatt und J.W. Brill. "Comparison of Young's modulus and specific heat anomalies at the magnetic transition in α' -NaV₂O₅". *Solid State Sciences* **2**(8), 759–66, 2000.
- [Pouchard67] M. Pouchard, A. Casalot, J. Galy und P. Hagenmuller. "Les bronzes oxygénés de vanadium de formule Na_xV₂O₅". *Bull. Soc. Chim. France* **11**, 4343–4348, 1967.
- [Powell98] D.K. Powell, J.W. Brill, Z. Zeng und M. Greenblatt. "Specific heat of α' -NaV₂O₅ at its spin-Peierls transition". *Physical Review B* **58**(6), R2937–40, 1998.
- [Presura00a] C. Presura, D. van der Marel, A. Damascelli und R.K. Kremer. "Low-temperature ellipsometry of α' -NaV₂O₅". *Physical Review B* **61**(23), 15762–5, 2000.

- [Presura00b] C. Presura, D. van der Marel, M. Dischner, C. Geibel und R.K. Kremer. "Optical properties and electronic structure of α' - $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ". *Physical Review B* **62**(24), 16522, 2000.
- [Ravy99] S. Ravy, J. Jegondez und A. Revcolevschi. "X-ray investigation of the magnetoelastic instability of α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **59**(2), R681–4, 1999.
- [Riera99] J. Riera und D. Poilblanc. "Coexistence of charge-density wave and spin-Peierls orders in quarter-filled quasi-one-dimensional correlated electron systems". *Physical Review B* **59**(4), 2667–75, 1999.
- [Rogers00] P.N. Rogers und N. Shelton. "Structural and magnetic characterizations of single-crystal $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{V}_2\text{O}_5$: charge-ordering and spin-ordering in vanadate systems". *Solid State Communications* **114**(11), 607–11, 2000.
- [Sa00] D. Sa und C. Gros. "Effective charge and spin Hamiltonian for the quarter-filled ladder compound α' - NaV_2O_5 ". *European Physical Journal B* **18**(3), 421–8, 2000.
- [Savariault96] J.-M. Savariault, J.-L. Parize, D. Ballivet-Tkatchenko und J. Galy. " τ - $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=0.64$): a vanadium bronze with an original intergrowth structure". *Journal of Solid State Chemistry* **122**(1), 1–6, 1996.
- [Sawa02] H. Sawa, E. Ninomiya, T. Ohama, H. Nakao, K. Ohwada, Y. Murakami, Y. Fujii, Y. Noda, M. Isobe und Y. Ueda. "Low-Temperature Structure of the Quarter-Filled Ladder Compound α' - NaV_2O_5 ". *Journal of the Physical Society of Japan* **71**(2), L385–388, 2002.
- [Schlenker79] C. Schlenker, R. Buder, V.D. Nguyen, J. Dumas, A. Friederich, D. Kaplan und N. Sol. "Magnetic susceptibility of $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5 - \beta$ ". *Journal of Applied Physics* **50**(3), 1720–2, 1979.
- [Schnelle99] W. Schnelle, Y. Grin und R.K. Kremer. "Specific heat of α' - NaV_2O_5 in magnetic fields up to 16 T". *Physical Review B* **59**(1), 73–6, 1999.
- [Schramme95] M. Schramme. "Untersuchungen zur elektronischen und geometrischen Struktur von Vanadiumoxiden mittels Photoelektronenspektroskopie". Diplomarbeit, Universität Augsburg, August 1995.
- [Seo98] H. Seo und H. Fukuyama. "Charge ordering and spin gap in NaV_2O_5 ". *Journal of the Physical Society of Japan* **67**(8), 2602–5, 1998.
- [Sienko66] M.J. Sienko und J.B. Sohn. "Electric, Magnetic, and Magnetic Resonance Properties of the Nonstoichiometric Sodium-Vanadium Bronzes". *Journal of Chemical Physics* **44**(4), 1369–74, 1966.
- [Smith78] R.A. Smith. *Semiconductors*. Cambridge University Press, Cambridge, 1978.

- [Smolinski98] H. Smolinski, C. Gros, W. Weber, U. Peuchert, G. Roth, M. Weiden und C. Geibel. "NaV₂O₅ as a quarter-filled ladder compound". *Physical Review Letters* **80**(23), 5164–5167, 1998.
- [Soyer96] A. Soyer. "LaueX: a user-friendly program for the simulation and indexation of Laue diagrams on UNIX systems". *Journal of Applied Crystallography* **29**(4), 509, 1996.
Computerprogramm zur Simulation und Indizierung von Laue-Diagrammen.
<http://www.lmcp.jussieu.fr/~soyer/laueX.html>
<ftp://ftp.lmcp.jussieu.fr/pub/sincris/software/general/laueX>.
- [Suaud02] N. Suaud und M.-B. Lepetit. "Ab initio evaluation of the charge ordering in α' NaV₂O₅". *Physical Review Letters* **88**(5), 056405/1–4, 2002.
- [Takahashi81] T. Takahashi und H. Nagasawa. "EPR Evidences of Pair Formation of V⁴⁺ Ions and Their Motion in a Quasi-One-Dimensional Conductor β -Na_{0.33}V₂O₅". *Solid State Communications* **39**, 1125–8, 1981.
- [Thalmeier98] P. Thalmeier und P. Fulde. "Charge ordering and spin-Peierls transition in α' -NaV₂O₅". *Europhysics Letters* **44**(2), 242–8, 1998.
- [Tsurkan01] V. Tsurkan, J. Hemberger, M. Klemm, S. Klimm, A. Loidl, S. Horn und Tidecks R. "AC susceptibility studies of ferrimagnetic FeCr₂S₄ single crystals". *Journal of Applied Physics* **90**(9), 4639–4644, 2001.
- [Uchida91] Yoshishige Uchida, Yasushi Kanke, Eiji Takayama-Muromachi und Katsuo Kato. "Magnetic properties of NaV₆O₁₁". *Journal of the Physical Society of Japan* **60**(8), 2530–3, 1991.
- [Uchida95] Y. Uchida, Y. Kanke, J.S. Lord und P.C. Riedi. "NMR study of ordered NaV₆O₁₁". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **140-144**(1), 163–4, 1995.
- [Ueda01] Y. Ueda, H. Yamada, M. Isobe und T. Yamauchi. "Charge order and quasi-one-dimensional behavior in $\beta(\beta')$ -A_xV₂O₅". *Journal of Alloys and Compounds* **317-318**, 109–14, 2001.
- [Ueda02] Y. Ueda, M. Isobe und T. Yamauchi. "Superconductivity under high pressure in $\beta(\beta')$ -vanadium bronzes". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**(6-8), 951–955, 2002.
- [Urbach99] J.-P. Urbach. *Röntgenabsorptionsspektroskopie an NaV₂O₅ und V₂O₃*. Dissertation, Universität Augsburg, 1999.
- [van Smaalen00] S. van Smaalen und J. Lüdecke. "The valence states of vanadium in the low-temperature superstructure NaV₂O₅". *Europhysics Letters* **49**(2), 250–4, 2000.

- [van Smaalen02] S. van Smaalen, P. Daniels, L. Palatinus und R.K. Kremer. "Orthorhombic versus monoclinic symmetry of the charge-ordered state of NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **65**(6), R060101/1–4, 2002.
- [Vasil'ev97] A.N. Vasil'ev, A.I. Smirnov, M. Isobe und Y. Ueda. "Electron spin resonance in the spin-Peierls compound NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **56**(9), 5065–8, 1997.
- [Vasil'ev01] A.N. Vasil'ev, V.I. Marchenko, A.I. Smirnov, S.S. Sosin, H. Yamada und Y. Ueda. "Magnetic ordering in the mixed-valence compound $\beta\text{-Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ". *Physical Review B* **64**(17), 174403/1–6, 2001.
- [Volkov75] V.L. Volkov, A.A. Fotiev, N.Kh. Valikhanova und Y.M. Belyakov. "The $\text{NaVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ System". *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **20**(2), 276–280, 1975.
- [von Schnering98] H.G. von Schnering, Yu. Grin, M. Kaupp, M. Somer, R.K. Kremer, O. Jepsen, T. Chatterji und M. Weiden. "Redetermination of the crystal structure of sodium vanadate, $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ". *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures* **213**(2), 246, 1998.
- [Wadsley55] A.D. Wadsley. "The Crystal Structure of $\text{Na}_{2-x}\text{V}_6\text{O}_{15}$ ". *Acta Crystallographica* **8**, 695–701, 1955.
- [Wallis77] R.H. Wallis, N. Sol und A. Zylbersztejn. "Anisotropic conductivity of the vanadium bronze $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ". *Solid State Communications* **23**, 539–42, 1977.
- [Weiden98] M. Weiden, R. Hauptmann, C. Geibel, M. Köppen, J. Müller, M. Lang, F. Steglich, N. Weiden, M. Fischer, P. Lemmens und G. Güntherodt. "Magnetic and crystallographic investigations off the inorganic spin-Peierls system $\alpha'\text{-NaV}_2\text{O}_5$ ". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **177-181**(1), 743–5, 1998.
- [Whangbo00a] M.-H. Whangbo und H.-J. Koo. "Investigation of the spin exchange interactions in the nanotube system $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ by spin dimer analysis". *Solid State Communications* **115**(12), 675–8, 2000.
- [Whangbo00b] M.-H. Whangbo und H.-J. Koo. "Origin of the spin gap in sodium vanadium bronze $\text{Na}_9\text{V}_{14}\text{O}_{35}$ ". *Solid State Communications* **115**(3), 115–9, 2000.
- [Wöhler24] F. Wöhler. *Annalen der Physik und Chemie Poggendorf* **2**, 345, 1824.
- [Wu99] Hua Wu und Qing-qi Zheng. "Electronic structure of the spin-Peierls system NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **59**(23), 15027–32, 1999.

- [Yamada98] I. Yamada, H. Manaka, H. Sawa, M. Nishi, M. Isobe und Y. Ueda. "Temperature and angular dependence of electron paramagnetic resonance line in α' - NaV_2O_5 ". *Journal of the Physical Society of Japan* **67**(12), 4269–78, 1998.
- [Yamada99] H. Yamada und Y. Ueda. "Magnetic, electric and structural properties of β - $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{Ag}$)". *Journal of the Physical Society of Japan* **68**(8), 2735–40, 1999.
- [Yamauchi02] T. Yamauchi, Y. Ueda und N. Mori. "Pressure-Induced Superconductivity in β - $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ beyond Charge Ordering". *Physical Review Letters* **89**(5), 057002/1–4, 2002.
- [Yamaura02] J.-I. Yamaura, M. Isobe, H. Yamada, T. Yamauchi und Y. Ueda. "Low temperature X-ray study of β - $\text{A}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ". *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**(6-8), 957–960, 2002.
- [Yaresko00] A.N. Yaresko, V.N. Antonov, H. Eschrig, P. Thalmeier und P. Fulde. "Electronic structure and exchange coupling in α' - NaV_2O_5 ". *Physical Review B* **62**(23), 15538–46, 2000.
- [Yosihama98] T. Yosihama, M. Nishi, K. Nakajima, K. Kakurai, Y. Fujii, M. Isobe, C. Kagami und Y. Ueda. "Spin dynamics in NaV_2O_5 -inelastic neutron scattering". *Journal of the Physical Society of Japan* **67**(3), 744–7, 1998.
- [Zavalij99] P.Y. Zavalij und M.S. Wittingham. "Structural chemistry of vanadium oxides with open frameworks". *Acta Crystallographica* **B55**, 627–633, 1999.
- [Zhang94] Z. Zhang und V.E. Henrich. "Surface electronic structure of $\text{V}_2\text{O}_5(001)$: defect states and chemisorption". *Surface Science* **321**, 133–144, 1994.
- [Zhang02] G.P. Zhang, T.A. Callcott, G.T. Woods, L. Lin, B. Sales, D. Mandrus und J. He. "Electron correlation effects in resonant inelastic x-ray scattering of NaV_2O_5 ". *Physical Review Letters* **88**(7), 077401/1–4, 2002.

Danksagung

Es ist mir eine Freude, an dieser Stelle allen Betreuern, Kollegen und Freunden danken zu können, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Siegfried Horn herzlich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser interessanten und abwechslungsreichen Arbeit danken. Seiner Erfahrung in wissenschaftlichen und organisatorischen Bereichen und seiner steten Diskussionsbereitschaft verdanke ich viele wertvolle Anregungen.

Bei Herrn Prof. Dr. Alois Loidl bedanke ich mich aufrichtig für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Stefan Klimm, der diese Arbeit mit großem Interesse und viel Engagement begleitet hat. Mit kompetenter Beratung und permanenter Hilfsbereitschaft in wissenschaftlichen und labortechnischen Angelegenheiten hat er den Fortgang der Arbeit unterstützt. Nicht zuletzt für das kritische Korrekturlesen der Dissertation bin ich ihm zu Dank verpflichtet.

Die ausgezeichnete Zusammenarbeit am Institut für Physik über die einzelnen Lehrstühle hinweg war sehr hilfreich, v. a. was die Probencharakterisierung betrifft.

Den Mitgliedern des Lehrstuhls für Experimentalphysik III danke ich für die Möglichkeit zur Nutzung des Röntgendiffraktometers und des SQUID-Magnetometers, ebenso wie für ihre Hilfestellung in technischen Fragen zur Bedienung der Geräte.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei der ESR-Gruppe um Herrn Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda, insbesondere bei Frau Dr. Meike Lohmann, aus deren Ergebnissen nützliche Rückschlüsse für die Probenpräparation gewonnen werden konnten. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Alexander Krimmel für sein Interesse am Natriumvanadat $\beta\text{-Na}_{1/3}\text{V}_2\text{O}_5$ und für die Durchführung von Neutronenstreu-Experimenten an diesem System.

Herrn Prof. Dr. Alois Loidl danke ich dafür, daß er diese Zusammenarbeit ermöglicht hat.

Weiterhin bedanke ich mich bei Frau Dr. Anke Weidenkaff vom Lehrstuhl für Festkörperchemie für die Erstellung der REM-Bilder.

Ebenso danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Volker Eyert für die Durchführung der LDA-Bandstrukturechnungen .

Für die Unterstützung, die ich durch die Mitarbeiter am Lehrstuhl erfahren habe, bin ich gleichfalls sehr dankbar.

Ein großes Dankeschön gebührt dabei der Probenlabor-Gruppe um Herrn Dr. Matthias Klemm, der mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand, und der Tieftemperatur-Gruppe um Herrn Dr. Stefan Klimm, im besonderen Herrn Dipl.-Phys. Dirk Ciesla, der im Rahmen seiner Diplomarbeit wichtige experimentelle Beiträge zu dieser Arbeit leistete.

Allen bisher noch nicht genannten Mitgliedern des Lehrstuhls möchte ich nachdrücklich meinen Dank aussprechen für das angenehme Arbeitsklima. Nicht nur die Aufenthalte in Sion, sondern auch die zahlreichen anderen gemeinsamen Aktivitäten zeugen vom freundschaftlichen Miteinander.

Schließlich sei noch den Mitarbeitern der feinmechanischen und der Elektronikwerkstatt für ihre Hilfe bei den unterschiedlichsten Problemen gedankt.

Lebenslauf

persönliche Daten

Name	Günter Obermeier
Geburtsdatum	3.5.1969
Geburtsort	Krumbach/Schwaben
Familienstand	ledig

Schulbildung

1975-1979	Grundschule Krumbach
1979-1988	Simpert-Kraemer-Gymnasium Krumbach
1988	Abitur

Grundwehrdienst

1988-1989	Grundwehrdienst
-----------	-----------------

Studium

WS 1989/90 - SS 1992	Grundstudium der Physik an der Universität Augsburg
WS 1992/93 - WS 1994/95	Hauptstudium
Nov. 1995 - Sept. 1996	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Universität Augsburg zum Thema: "Darstellung und Charakterisierung von poly- und einkristallinen quasi-binären und ternären Vanadaten"
WS1996/97	Diplom

Beruf

Feb. 1997 - Feb. 2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Experimentalphysik II, Universität Augsburg
seit Feb. 2003	freiberuflich tätig